

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta elektrotechniky a informatiky

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2011

Michal Höger

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Katedra elektroenergetiky

**Laboratorní měření na nízkoteplotních palivových
článcích**

**Laboratory measurement on low-temperature fuel
cells**

2011

Michal Höger

Prohlášení studenta

„Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně. Uvedl jsem všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpal.“

V Ostravě dne 6. 5. 2011

Michal Höger

Poděkování:

Velké poděkování patří vedoucímu mé bakalářské práce panu Ing. Petru Moldříkovi, Ph.D. za jeho trpělivost, podnětné rady a pomoc při tvorbě této práce.

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá technologií palivových článků jako zdroje energie. Teoretická část práce zahrnuje stručnou historii palivových článků, popis různých druhů technologií a praktických aplikací. Zahrnuje rovněž popis možných druhů paliva, jejich výroby a také způsobů jeho skladování. Druhá část práce popisuje a vyhodnocuje praktické měření na modulu nízkoteplotních palivových článků Nexa vyráběné kanadskou firmou Ballard. Nasbíraná data jsou vyhodnocena a zobrazena ve statických a dynamických charakteristikách.

Klíčová slova:

palivový článek, kogenerace, vysokoteplotní, nízkoteplotní, reforming, vodík, PEMFC, DMFC, AFC, PAFC, MCFC, SOFC

Abstract:

This bachelor work deals with fuel cell technology and its usage as a power source. Theoretically part of the work includes brief history of fuel cells, description of various types of the fuel cells technology and practical applications. It also includes description of possible types of fuel and its production and the fuel storage methods as well. The second part of the work describes and evaluates practical measurement on low-temperature fuel cell module Nexa manufactured by Canadian company Ballard. Gathered data are evaluated and demonstrated in static and dynamic characteristics.

Keywords:

fuel cell, combined heat and power, high-temperature, low-temperature, reforming, hydrogen, PEMFC, DMFC, AFC, PAFC, MCFC, SOFC

Obsah

ÚVOD	1
1 Druhy palivových článků, jejich vlastností a princip funkce	2
1.1 Technologie palivových článků	2
1.2 Stručná historie palivových článků	3
1.3 Přeměny energií	3
1.4 Paliva pro palivové články a jejich zdroje	4
1.4.1 Výroba vodíku	5
1.4.1.1 Reforming	5
1.4.1.2 Elektrolýza	7
1.4.2 Skladování vodíku	8
1.4.2.1 Stlačený vodík	8
1.4.2.2 Kapalný vodík	8
1.4.2.3 Vodík ve sloučeninách	8
1.5 Základní typy palivových článků	9
1.5.1 Vysokoteplotní palivové články	9
1.5.1.1 Palivové články MCFC	9
1.5.1.2 Palivové články SOFC	10
1.5.1.3 Palivové články ITSOFC	12
1.5.2 Nízkoteplotní palivové články	13
1.5.2.1 Palivové články AFC	13
1.5.2.2 Palivové články PAFC	14
1.5.2.3 Palivové články PEMFC	15
1.5.2.4 Palivové články DMFC	17
1.6 Základní parametry palivových článků	17
1.7 Vyvedení energie z palivového článku	21
2 Praktické aplikace s palivovými články	22
2.1 Stacionární zdroje	22
2.1.1 Zdroje s palivovými články typu MCFC	22
2.1.2 Zdroje s palivovými články typu SOFC	23
2.1.3 Zdroje s palivovými články typu PAFC	23
2.1.4 Zdroje s palivovými články typu PEMFC	24
2.2 Mobilní aplikace	25
2.2.1 Automobily	25
2.2.2 Autobusy	25
2.2.3 Ponorky	26
2.2.4 Manipulační prostředky	26
3 Měření na nízkoteplotních palivových člancích typu PEM	27
3.1 Vybavení měřicího pracoviště a základní parametry použitého modulu	27
3.2 Postup a průběh měření	30
4 Vyhodnocení naměřených dat a porovnání s teoretickými předpoklady	31
4.1 Statické charakteristiky	31
4.2 Dynamické charakteristiky	35
5 Perspektivy využití nízkoteplotních palivových článků	38
ZÁVĚR	39

ÚVOD

V této bakalářské práci jsou popisovány různé technologie ještě i dosud poměrně zastíněného zdroje elektrické energie – palivových článků. Nejprve by bylo dobré nastínit problematiku palivových článků obecně, následuje i stručná historie objevu, vývoje a použití palivových článků. Důležitým slovem, skrývajícím se už v samotném názvu je palivo. Palivem pro reakci je vodík, ale ten se nevyskytuje v čisté formě, proto musí být určitými způsoby získáván. Tím se zvyšuje náročnost systému s palivovým článkem, vyžaduje další zařízení pro práci s palivem. Pokud potřebujeme dodávat čistý vodík, je nutné mít pro něj odpovídající zařízení pro skladování. Některé technologie však umožňují tzv. vnitřní reforming paliva, to znamená že vodík pro reakci získávají z jiného výchozího paliva, ve kterém je obsažen. Nabízejí se různé uhlovodíky, ale je možné využívat i alkoholů nebo dokonce bionafty. Zřejmě nejčastěji je vodík získáván reformingem ze zemního plynu. Dále je zde zahrnut výčet jednotlivých technologií palivových článků v zásadě rozdělených na vysokoteplotní a nízkoteplotní kategorii. Podrobný popis reakce v palivovém článku i s rovnicemi je uveden pouze u článků typu PEMFC, jejichž zástupce byl využit v praktickém měření. Druhá kapitola se zabývá praktickým uplatněním palivových článků jako zdroje el. energie jak ve stacionárních jednotkách, tak v mobilních aplikacích. Praktické měření, které je součástí této práce, bylo uskutečněno na modulu palivových článků typu PEMFC. Data získaná v průběhu měření byla zpracována a vyhodnocena ve statických a dynamických charakteristikách daného modulu. Poslední kapitola se věnuje perspektivě využití nízkoteplotních palivových článků.

1. Druhy palivových článků, jejich vlastnosti a princip funkce

1.1 Technologie palivových článků

Technologie palivových článků je alternativou k současným zdrojům elektrické a tepelné energie, kde převažují zejména fosilní paliva. Na rozdíl od spalování fosilních paliv, technologie palivových článků má zanedbatelnou produkci emisí. Uvádí se i nulová produkce emisí, je však třeba brát zřetel na daný palivový článek. Hovoříme-li o produkci emisí článku, jehož palivovým plynem je vodík, bude vykazovat skutečně nulovou produkci emisí, poněvadž jeho odpadním produktem je čistá voda. Jde o technologii přímé přeměny energie chemické v elektrickou.

Nízké, či dokonce nulové emise a vysoká účinnost jsou základními motivy k rozvoji technologie palivových článků v energetice a dopravním sektoru, který nastal za poslední dekádu.

Technologie palivových článků je však ve srovnání se stávajícími systémy spalujícími fosilní paliva technologií finančně velmi nákladnou. Je to způsobeno především tím, že zatím jde pouze o kusovou výrobu a také náročností na použitý materiál.

Palivové články je nutno srovnávat s technologiemi, které jsou používány především v sektoru energetickém a dopravním, kde systémy s palivovými články mohou být náhradou za současné technologie. V prvním případě je to především výroba elektrické energie v energetických centrálách spalujících fosilní paliva, v druhém pak technologie spalovacích motorů a to jak v sektoru dopravním tak i energetickém. V obou případech jde o technologie přeměn energií získaných spalováním fosilních paliv.

Palivové články rozdělujeme do několika základních provedení. podle typu elektrolytu, resp. pracovní teploty palivového článku, provedení elektrod, a dalších kritérií.

Pro nižší výkony se používají zejména palivové články membránové, označované zkratkou PEMFC. Hodí se jako zdroje elektrické energie pro přenosné elektrické spotřebiče a také jako generátory el. energie pro pohon automobilů, nebo i jako malé kogenerační jednotky.

Do kategorie palivových článků pro vyšší výkony zahrnujeme typ PAFC, je to zdaleka nejvíce pokročilá technologie palivových článků. Bohužel tato technologie má své problémy ve srovnání s jinými principy, a zdá se, že má již jen malý potenciál do budoucna.

Dalším typem technologie je SOFC, která se týká hlavně stacionárních aplikací v decentralizované výrobě tepla a elektrické energie. Tato technologie je pro kombinovanou výrobu velmi vhodná, neboť jde o skupinu článků vysokoteplotních. Pracovní teploty se pohybují kolem 800 – 1000 °C, nabízí se tedy možnost využít vysoké teploty odpadních plynů v systémech vytápění, nebo u větších výkonů pro sestavování blokových celků skládajících se z parního cyklu s možnou kombinací se spalovací turbínou. Celková elektrická účinnost těchto systémů je vysoko nad účinností klasických elektrárenských bloků.

Palivové články jsou kromě výroby elektrické energie i základem některých typů senzorů. Jeden z nejznámějších je senzor snímání množství alkoholu v krvi, měřící koncentraci alkoholu ve vzduchu, který je vydechován z plic. Chemický základ přístroje – alkohol (ethanol) reaguje v jednoduchém palivovém článku, což je na výstupu doprovázeno vznikem malého napětí.

1.2 Stručná historie palivových článků

Koncepci prvního palivového článku vytvořil v r. 1839 britský soudce, vědec a vynálezce Sir William Robert Grove, jeho článek měl platinové elektrody umístěné ve skleněných trubičkách, jejichž dolní otevřený konec byl ponořen do roztoku kyseliny sírové (elektrolyt) a horní uzavřená část byla vyplněna vodíkem a kyslíkem. Jako zátěž byl použit elektrolyzátor. Termín palivový článek byl poprvé použit až v roce 1889 Ludwigem Mondem a Charlesem Langerem, kteří vytvořili palivový článek pracující se vzduchem a elektrolytem.

V r. 1932 vyvinul Dr. Francis Thomas Bacon pravděpodobně první úspěšné zařízení s palivovým článkem, kyslíko-vodíkový článek používající niklové elektrody. Skutečný rozvoj v oblasti palivových článků však nastal teprve kolem poloviny 20. století v důsledku snahy najít alternativní zdroje pro vesmírné lety Gemini a Apollo.

V r. 1952 Dr. Bacon sestavil 5 kW systém s palivovým článkem typu AFC, který byl provozován s čistým vodíkem a kyslíkem. Palivový článek pracoval při teplotě 200÷240 °C s 45% KOH. Tlak byl udržován v rozmezí (40÷55)atm, aby se zabránilo varu elektrolytu. Napětí dosahovalo 0,78 V při proudové hustotě 800 mA/cm².

V r. 1960 byly v NASA poprvé použity PEMFC, jako součást vesmírného programu Gemini, komerčně však nebyly prakticky použitelné z důvodu příliš vysoké ceny. Pro modul Apollo byly v r. 1964 sestaveny 3 jednotky palivových článků, kde každá jednotka se skládala z 31 sériově spojených článků. Maximální výkon činil 1,42 kW, průměrný 0,6 kW při celkovém napětí 27÷31 V. Elektrolytem byl 85 % KOH s provozní teplotou 260°C. Napětí jednotlivých článků dosahovalo 0,85 V při proudové hustotě 150 mA/cm².

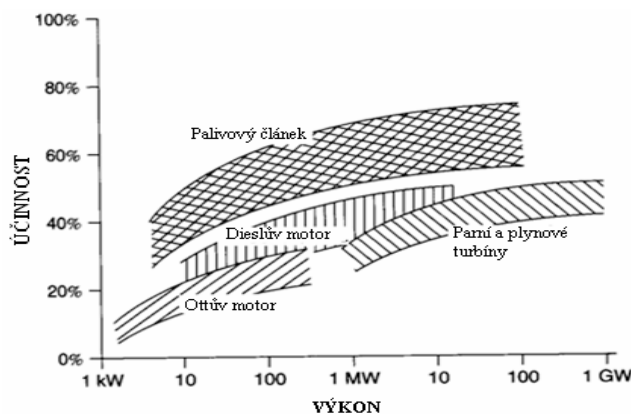
1.3 Přeměny energií

Fosilní paliva jsou v současné době stále základním zdrojem energií. Využívá se energie uložené v chemických vazbách těchto paliv, jež je prostřednictvím chemické reakce – spalováním - transformována na energii tepelnou, používanou například pro vytápění, především však pro pohon velkých turbosoustrojí a tedy pro energii elektrickou.

Při výrobě elektrické energie klasickým způsobem, tedy spalováním fosilních paliv v tepelných elektrárnách, je palivo oxidováno a dochází k uvolňování jeho chemické energie ve formě energie tepelné. Tato energie je následně odebírána vzniklým produktům oxidace (spalinám) pracovní látkou Rankin-Clausiova parního cyklu. Energie pracovní látky je následně transformována prostřednictvím parní turbíny na mechanickou energii a teprve pak v alternátoru přeměněna na energii elektrickou.

Další možností transformace energie chemické na elektrickou je využití tepelných strojů, jako jsou spalovací motory, spalovací turbíny s transformací uvolněné tepelné energie na mechanickou energii a teprve následně na energii elektrickou v alternátoru. U všech těchto způsobů transformace energie chemické uložené v palivu na elektrickou energii je nutné projít cyklem mezistupňů přeměny energie, a každá tato přeměna znamená určité energetické ztráty.

Účinnost tepelného oběhu, a to buď Rankin-Clausiova nebo cyklu spalovacích motorů (případně turbín), je menší než teoretická účinnost porovnávacího oběhu dané technologie. Tím pádem maximálně dosažitelná účinnost daného tepelného cyklu je mnohem menší než teoretická hodnota. Zde je výrazně viditelná výhoda technologie palivových článků, kde chemická energie uložená v palivu je transformována přímo na energii elektrickou. Srovnání teoretické účinnosti jednotlivých technologií je uvedeno na Obr. 1.



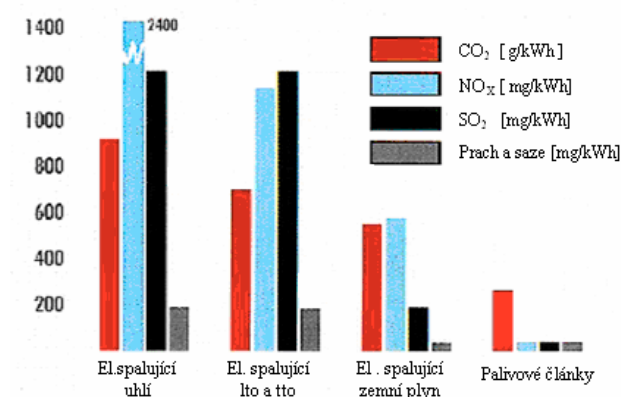
Obr. 1 - Porovnání teoretické účinnosti jednotlivých energetických systémů [1]

1.4 Paliva pro palivové články a jejich zdroje

Uvažujeme-li jako palivo použít vodík, jde o technologii bezemisní. Je však nezbytné se zamyslet nad způsobem získávání vodíku, způsobu jeho výroby. Vodík se na Zemi volně nevyskytuje, poněvadž okamžitě reaguje s ostatními prvky. V současné době je vodík v průmyslu získáván v naprosté většině technologií parního reformingu nižších uhlovodíků, především zemního plynu. Technologie palivových článků typu SOFC a MCFC jsou uzpůsobeny k přímému zpracovávání uhlovodíků.

Uvažujeme-li využití fosilního paliva k výrobě vodíku, bude se jednat o technologii místně bezemisní.

V případě získávání vodíku pomocí obnovitelných zdrojů můžeme hovořit o komplexním celku přípravy vodíku jako o technologii zcela bezemisní. Možnými obnovitelnými zdroji energií (OZE) předpokládanými pro výrobu vodíku jsou energie větrná (výroba elektrické energie za účelem elektrolýzy vody), energie z biomasy (zplyňování, reformování bioplynu, metanu) a energie vodní. Orientační srovnání produkce emisí palivových článků pracujících se zemním plynem oproti elektrárněnským blokům využívajícím fosilní paliva je na Obr. 2.



Obr. 2 - Orientační srovnání měrných emisí palivových článků pracujících se zemním plynem s emisemi elektrárněnských bloků spalujících fosilní paliva [1]

Je třeba podotknout že výroba vodíku je v současné době stále velmi nákladnou záležitostí. Je mnohem dražší než produkce zemního plynu (3.-15. násobná cena) nebo produkce benzinu (1,5.-9. násobná cena). Vodík jako produkt je pouze doprovodným produktem v chemickém průmyslu, či z procesů čištění ropy. Výroba vodíku z obnovitelné energie není v současné době ve velké míře uskutečnitelná

Vodík se na Zemi volně nevyskytuje, protože v případě jeho volného výskytu ihned reaguje s ostatními prvky, takže převážná většina vodíku je vázána v molekulárních sloučeninách. Vodík samotný pak můžeme získat separováním z molekul, kde se vyskytuje. Pokud již máme k dispozici vodík jako palivo, je nezbytné jej určitým způsobem skladovat pro samotné použití.

1.4.1 Výroba vodíku

Snadné je získat vodík ze sloučenin, které jsou na vyšší energetické úrovni, jejichž příkladem jsou fosilní paliva. Při tomto procesu je uvolňována energie a současně dochází ke snížení množství požadované procesní energie. Daleko větší potřeba energie vzniká v případě extrahování vodíku ze sloučenin s nižší energií, což je například voda. Při tomto procesu musí být energie dodána.

1.4.1.1 Reforming

První uvedený způsob výroby vodíku z fosilních paliv se nazývá reforming. V dnešní době je základní a nejlevnější metodou výroby vodíku. Zde ovšem narážíme na otázky z úvodu, zda je technologie palivových článků dokonale bezemisní a také na obnovitelnost zdroje el. energie. Při reformingu jsou emitovány zplodiny a zpracovávají se neobnovitelná paliva.

Reforming je chemický proces, při kterém reaguje vodík ve formě páry, kyslík, nebo obojí ve formě páry plynů bohatých na vodík. Při aplikaci procesu na pevná paliva ho nazýváme zplyňování. Výsledné směsi vodíkem obohaceného plynu se říká reformát a zařízení potřebné k produkci reformátu se nazývá reformer paliva. Po extrahování vodíku z reformátu zůstává v reformeru směs plynů, kterou nazýváme rafinát.

Reforming probíhá v zásadě ve čtyřech krocích, kterými jsou čištění reformátu po odsíření, parní reforming či oxidace reformátu do formy vodíku a uhlíkových zbytků, prvotní čištění – přeměna oxidu uhelnatého CO na oxid uhličitý CO₂ a druhotné čištění – další snížení obsahu oxidu uhelnatého

Pro samotnou reakci při reformingu je potřeba dodat vodu a tepelnou energii. Celková tepelná účinnost reformingu je počítána jako poměr nižší výhřevnosti LHV (lower heating value) produkovaného vodíku k LHV celkového vstupního paliva.

Tato tepelná účinnost je závislá na účinnosti jednotlivých procesů, tedy účinnosti s jakou může být tepelná energie přenášena z jednoho procesu do druhého, a na množství energie, kterou můžeme získat zpět na principu turbokompresoru. [1]

Účinnost vysokoteplotních reformerů dosahuje přibližně 65 %, u nízkoteplotních methanolových reformerů 70 až 75 %.

Výše bylo zmíněno, že reforming je nejčastější a nejlevnější metodou výroby vodíku, je nasnadě, že reforming musí mít své výhody. Je možné využít již existující infrastruktury paliv, není potřeba dodání tak velké vstupní energie pro výrobu jako při elektrolýze, což společně vede i k nižším nákladům. Vysoké jsou však pořizovací náklady reformerů, relativně dlouhé časy potřebné k rozehrání systému, přídavné ztráty v procesu přeměny energie (každá přeměna energie je zatížena ztrátami).

Paliva pro reforming:

Uhlovodíková paliva

Uhlovodíková paliva mají vybudovanu velmi silnou infrastrukturu, tudíž usnadňují jejich využití i pro reforming. Patří zde Benzín, nafta a petrolej, zemní plyn a propan. Jednoduchost jejich uskladnění je jedním ze základních důvodů, proč jsou tato paliva tak mohutně používána v dopravním sektoru. Bohužel, velké složité molekuly jsou obtížně štěpitelné, a tak jednoduchost skladování nafty a petroleje je vykompenzována větší složitostí a menší účinností systému zpracování paliva. Uhlovodíková paliva mohou obsahovat i nežádoucí příměsi, které reprezentují síra, alkeny (nenasycené uhlovodíky) a aromatické sloučeniny. Metan (zemní plyn) je standardních podmínek plynný, proto je nejvhodnější pro statické aplikace reformerů. Metan obsahuje malé množství sloučenin síry, které musí být odstraněno při prvotním čištění. Propan má obdobné reformační vlastnosti jako metan.

Benzín a nafta mají menší poměr počtu atomů vodíku k atomům kyslíku než ostatní výchozí suroviny, což vede k menšímu množství vodíku v poměru k množství odpadního plynu. Benzin a nafta ale obsahuje velké množství alkenů a aromatických sloučenin, které vznikají při procesech pročišťování. Petrolej je vůči naftě méně náročný na komplexnost reformingu.

Reforming uhlí nejdražší ze všech reformačních metod. Uhlí představuje ohromný potenciál, ale má vysoký obsah nečistot, malý podíl vodíku a problémy s manipulací. Uhlí může být reformováno pouze ve velkých zařízeních k tomu určených, a proto se musíme postavit tváří k problému spojenému s přepravou a uskladněním vodíku. V současnosti je

Paliva na bázi alkoholů

Methanol a ethanol jsou nejrozšířenější paliva na bázi alkoholů na současném trhu. Paliva na bázi alkoholů mají jednoduché složení. Jsou to syntetická tekutá paliva charakteristická hydroxylovou skupinou OH na konci C-H řetězce. Methanol je připravován uměle, proto neobsahuje žádnou nežádoucí součást nacházející se v palivu na bázi uhlovodíků. Methanol je lepším kandidátem na reforming než ethanol, ethanol má totiž velký sklon ke krakování.

Methanol je za normálních podmínek tekutý. Má nízký bod vznícení (vzplanutí) a to 11 °C, avšak částečně jej můžeme regulovat díky mísitelnosti methanolu ve vodě. Methanol má nízkou objemovou a hmotnostní (váhovou) energetickou hustotu. Vyžaduje 2,4krát větší objem a 2,1krát větší hmotu než nafta se stejným energetickým obsahem.

Amoniak (NH_3 - čpavek) se využívá jako tekuté palivo. Vykazuje stejné váhové a objemové charakteristiky jako methanol a může být reformován do podoby par bohatých na vodík pro chod palivových článků.

Paliva na bázi rostlinných olejů

Paliva na bázi rostlinných olejů (bionafta), jsou získávána z olejů rostlin jako jsou řepka olejka, sojový bob a slunečnice. Jejich chemické vlastnosti jsou podobné naftě, a mohou být spalovány v naftových motorech. Charakteristické jsou pro ně dlouhé přímé uhlovodíkové řetězce. Neobsahují aromatické sloučeniny ani síru. Tyto vlastnosti významně zjednodušují požadavky na reforming v souvislosti s bionaftovými palivy. Bionafta není toxická a je téměř kompletně (98 %) biologicky odbouratelná do 21 dnů od vystavení působení okolí..

1.4.1.2 Elektrolýza

Druhým zmíněným procesem získávání vodíku je elektrolýza vody. Zde se jedná o proces zcela bez nežádoucích emisí, elektrolýza žádné zplodiny neemituje a jejím vstupem je obnovitelný zdroj - voda. Nevýhodou tohoto procesu je však požadavek velkého množství vstupní elektrické energie. Na základě toho je množství vodíku vyrobeného elektrolýzou závislé na množství zdrojů elektrické energie. Palivové články jsou založeny na opačném principu než elektrolýza. Při elektrolýze je elektrická energie dodávána do vody s nízkou energií za účelem uvolnění plynů s vysokou energií.

Při elektrolýze je elektrická energie využita k rozkladu vody na jednotlivé elementární prvky vodík a kyslík. Produktem je vodík vysoké čistoty a elektrolýza je proveditelná jak v malých tak i ve velkých množstvích. Elektrolýza může například využívat nadbytečné elektrické energie v elektrizační soustavě při poklesu spotřeby během nočních hodin. [1]

Základním zařízením procesu elektrolýzy je elektrolyzér. Jde o sérii článků, přičemž každý z nich je vybaven kladnou a zápornou elektrodou. Elektrody jsou ponořeny do elektricky vodivé vody. Vodivost je dosažena přidáním vodíkových či hydroxylových iontů (hydroxidů), které jsou nejčastěji ve formě alkalického hydroxidu draselného (KOH). [1]

Anoda (kladná elektroda) je obvykle vyrobena z niklu a mědi. Na povrchu je pokryta oxidy kovů, jako je mangan, wolfram či ruthenium. Kovy anody umožňují na jejím povrchu rychlé párování (spojování) atomárního kyslíku do kyslíkových párů (molekul kyslíku). [1]

Katoda (záporná elektroda) je obvykle vyrobena z niklu potaženého malým množstvím platiny jako katalyzátoru. Katalyzátor umožňuje rychlé párování atomárního vodíku do vodíkových párů (molekula vodíku) na povrchu elektrody, čímž vzrůstá rychlost produkce vodíku. Bez katalyzátoru by se atomární vodík hromadil na elektrodě a blokoval by průchod elektrického proudu. [1]

Pro zabránění vzájemného promísení vodíku a kyslíku se používá separátor plynu nebo membrána při současném umožnění volnému průchodu iontů. Obvykle je vyráběn z materiálů na bázi azbestu, které mají schopnost ubránit se teplotám vyšším než 80 °C.

Množství vyráběného vodíku je závislé na proudové hustotě. Obecně platí, že čím větší je proudová hustota, tím je potřeba většího zdroje napětí, čímž narůstají energetické náklady na jednotku vodíku. Vyšší napětí však zase zmenšuje celkovou velikost elektrolyzéry, vede tedy ke snížení nákladů. Nejmodernější dostupné elektrolyzéry mají energetickou účinnost mezi 65 až 80 % a pracují s proudovými hustotami kolem 2 000 A/m² (186 A/ft²).

Při procesu elektrolýzy musíme brát ohled na zde použitý samotný zdroj vodíku, tedy vodu. Spotřeba vody vzroste s rozvojem vodíkového trhu. Vzhledem k jejímu užití bude muset být čištěna, čímž vzroste její pořizovací cena.

Existují i další alternativní metody výroby vodíku jako termochemický rozklad vody, fotopřeměna, foto-biologické procesy, výroba z biomasy a průmyslové procesy. V současné době jsou tyto metody pouze v experimentálním stadiu s možností dodávat pouze malé množství výsledného paliva. Přesto některé z nich jsou. Přestože některé z těchto metod vykazují slibnou budoucnost, v současnosti jsou tyto metody ve stavu experimentů s možnostmi dodávky pouze malého množství vodíku.

V současnosti pochází převážná většina celosvětově vyráběného vodíku z fosilních paliv, vodík vystupuje jako doprovodný produkt v chemickém průmyslu, či z procesů čištění ropy. Výroba

vodíku z obnovitelné energie není v současné době ve velké míře uskutečnitelná. Výroba vodíku stojí 3 až 15krát více než produkce zemního plynu a 1,5 až 9krát více než produkce benzínu v závislosti na použité metodě. Při extrahování vodíku z fosilních paliv, dochází k navýšení celkových nákladů v důsledku počáteční výroby a následného čištění paliva.

1.4.2 Skladování vodíku

Určitý objem vodíku obsahuje méně energie než stejný objem jiných paliv, následkem nízké hustoty vodíku je i jeho nízká hustota energie. Vodík má však nejvyšší poměr energie k hmotnosti. S tím rostou nároky na skladovací nádrže (nádoby) vodíku, jejich relativní objem se zvyšuje, zásobníky jsou rozměrné, těžké, vyžadují i další návazná zařízení. Použitím paliva vodíku v palivových článcích se ale zase zvyšuje účinnost systému, je tedy zapotřebí menší relativní množství vodíku k dosažení stejných výsledků oproti jiným palivům (např. oproti spalovacím motorům u automobilů).

1.4.2.1 Stlačený vodík

Vodík může být skladován v plynné formě, kapalně formě a ve formě sloučenin. Nejvíce se využívají systémy skladování stlačeného vodíku. Vodík je zde uskladněn v tlakových lahvích. Skladování kapalného vodíku je výhodné kvůli odbourání problémů spojených s velkým objemem při skladování plynného vodíku. Přibudou ovšem vysoké energetické nároky na zkapalnění vodíku a materiály použité k jeho skladování. Kapalný vodík je skladován při teplotách -253°C (20K).

1.4.2.2 Kapalný vodík

Používají se vícevrstvé nádoby s velmi dobrými izolačními vlastnostmi a maximálním přetlakem 5 barů, nádoby musí být vybaveny přetlakovým mechanismem, kterým je regulován maximální přípustný přetlak. Říká se jim také kryogenní nádoby, protože pracují s kryogenními teplotami. Vlivem přestupu tepla z okolí dochází k postupnému odpařování a tedy zvyšování tlaku uvnitř nádoby, proto je nezbytné přebytečný tlak regulovat odpouštěním odpařeného vodíku. Pro běžně používané nádrže dosahují ztráty až 3 % z obsahu na den. Takto unikající vodík může být znovu jímán do přídatných tlakových lahví.

1.4.2.3 Vodík ve sloučeninách

Další možností je skladování vodíku ve formě sloučenin, metalhydridů. Tyto systémy jsou založeny na principu snadné absorpce plynu určitými materiály, za podmínek vysokého tlaku a mírných teplot. Výhodou je, že vodík se stane součástí struktury nových sloučenin a není zapotřebí vysokých tlaků ani kryogenních teplot. Další výhodou je, že objemová kapacita těchto systémů je velmi vysoká. Z metalhydridů je vodík uvolňován při nízkém tlaku, je to tedy systém nejbezpečnější. V následující tabulce (Tab. 1) jsou uvedeny nejčastější metalhydridy a jejich parametry včetně objemové hustoty.

Tab. 1 – Metalhydridy a jejich parametry [15]

Parametr	Nizkoteplotní MeHydridy		Vysokoteplotní MeHydridy	
	Fe-Ti-H ₂	LaNi ₅ -H _{6,7}	Mg ₂ Ni-H ₄	Mg-H ₂
Teplota desorpce 1,5 bar [°C]	7	21	267	296
Teoretická reverz. hm. podíl [%hm.]	1,3	1,1	2,63	5
Objemová hustota [gH ₂ /l]	115	117	100	110

1.5 Základní typy palivových článků

1.5.1 Vysokoteplotní palivové články

Vysokoteplotní palivové články pracují při teplotách vyšších než 600 °C (1 100°F). Díky takto vysokým teplotám je možný samovolný vnitřní reforming uhlovodíkových paliv na vodík a uhlík za přítomnosti vody. Tím odpadá nutnost jiného samostatného zařízení pro reforming a zároveň umožňuje palivovému článku zpracovávat i jiná paliva než jen čistý vodík. Již zmíněná produkce odpadního tepla může být využita v kogeneraci. Toto jsou výhody, které vedou ke zvýšení účinnosti systému palivového článku. Reakce nastává u vysokoteplotních palivových článků velmi snadno, není potřeba katalyzátorů z ušlechtilých kovů, které jsou samozřejmě finančně velmi náročné.

Na druhou stranu už z principu funkce při vysokých teplotách se jeví problém materiálový, protože pouze málo materiálů dokáže dlouhodobě odolávat vystavení vysokým teplotám bez degradace. Vysokoteplotní palivové články také nejsou schopny rychlého startu.

Vysokoteplotní palivové články se v současné době vzhledem ke svým výhodám a nevýhodám užívají ve stacionárních elektrárenských zdrojích, kde jejich výhody převažují nad nevýhodami s poruchovostí materiálů.

1.5.1.1 Palivové články s elektrolytem na bázi tekutých uhličitánů (MCFC)

-Molten Carbonate Fuel Cells-

Palivové články na bázi roztavených uhličitánů jsou schopné provozu při zásobování jak čistým vodíkem tak i lehkými uhlovodíkovými palivy. Palivové články s elektrolytem na bázi tekutých uhličitánů (s uhličitánovou taveninou) využívají elektrolytu, jež je schopný vést uhličitánové ionty (CO_3^{2-}) od katody k anodě.

Elektrolyt se skládá z roztavené směsi uhličitanu lithia (62 mol% Li_2CO_3) a draselného (38 mol% K_2CO_3). Tato směs je udržována pomocí kapilárních sil v keramické podpůrné krystalické mřížce (matrici) z hlinitanu lithia (LiAlO_2). V důsledku vysokých ohmických ztrát je snahou výrobců zmenšit tloušťku elektrolytu. Vyšší obsah Li znamená vyšší iontovou vodivost a nižší ohmickou ztrátu, avšak současně nižší difuzivitu a rozpustnost plynu a rychlejší korozi. Při provozní teplotě palivového článku dochází ke změně struktury elektrolytu v pastu. [1]

Anoda bývá tvořena slitinami niklu (obvykle s Cr či Al) a katoda jeho oxidy (NiO s příměsí Lithia). Hlavními problémy jsou stabilita struktury elektrod, spékání porézní Ni anody a rozpad NiO katody.

Pracovní teploty palivových článků na bázi tekutých uhličitánů jsou okolo 650 °C (1 200 °F) a s tlaky v rozmezí 1 až 10 barů relativních (15 až 150 psig). Vysoké teploty je zapotřebí k zajištění dostatečné vodivosti uhličitánového elektrolytu, současně dovoluje použití levných kovových součástí článku.

Produktem reakce MCFC článků je voda, v případě použití uhlovodíkového paliva je kromě vody produktem také oxid uhličitý. Aby byla zajištěna kvalita (plynulost) elektrochemické reakce musí být oba produkty (voda a oxid uhličitý) z katody článku plynule odváděny. MCFC palivové články jsou obvykle konstruovány jako planární (deskové)

Výhody MCFC článků:

- Výroba vysokopotenciálního tepla.
- Vysoká kinetika (reakce probíhají rychle) a účinnost reakce.
- Podpora samovolného vnitřního reformingu lehkých uhlovodíkových paliv.
- Nepotřeba katalyzátoru z ušlechtilého kovu.

Nevýhody MCFC článků:

- Mají tekutý elektrolyt, což přináší problémy s manipulací článku za chodu.
- Požadují značně dlouhou dobu na rozezhřátí (dlouhý rozběh).
- Požadavek vyvinutí vhodných materiálů, jež jsou odolné vůči korozi, mají malý součinitel teplotní objemové roztažnosti, jsou vysoce mechanicky a tepelně odolné a jejich výroba je již technicky zvládnuta.
- Jsou vysoce citlivé na přítomnost síry. Především anoda není schopna snést v palivovém plynu větší množství síry než 1-5 ppm (zejména H_2S a COS). Při větším množství síry na anodě dochází k výraznému snížení výkonu článku.

1.5.1.2 Palivové články s elektrolytem na bázi pevných oxidů (SOFC)

-Solid Oxide Fuel Cells-

Palivové články mohou stejně jako MCFC články pracovat jak s čistým vodíkem tak i s uhlovodíkovými palivy. Vstupní palivo se potom skládá jak z vodíku tak i z oxidu uhelnatého.

Palivové články SOFC tedy produkují vodu, bez ohledu na použité palivo, a oxid uhličitý, v případě použití uhlovodíkového paliva. Pro zachování kvality reakce musí být voda a oxid uhličitý plynule odnímány z katody.

Tyto palivové články používají elektrolyt, jež je schopný vést kyslíkové ionty O^{2-} od katody k anodě. Funkci elektrolytu u palivových článků typu SOFC obstarává iontově vodivý keramický materiál (tuhá látka) na bázi oxidů. Palivový článek je díky elektrolytu v pevné fázi principiálně konstrukčně jednodušší než ostatní palivové články a také kompaktnější. Nejrozšířenějším, nejdéle známým a nejvíce odzkoušeným elektrolytem u těchto článků je oxid zirkoničitý ZrO_2 (vyznačují se vysokou aniontovou vodivostí ve velkém rozsahu parciálních tlaků O_2 , stabilizovaný oxidem yttria Y_2O_3 (YSZ)). Jsou však zkoumány i další perspektivní materiály, jež by se mohly z důvodu svých lepších vlastností stát náhradou za výše zmíněnou látku. Za teplot nad 800°C se ZrO_2 stává vodivým pro O^{2-} ionty, nevodivý pro elektrony a zůstává trvale nepropustný pro plyny. [1]

Jako nová možná vhodná látka pro elektrolyt je látka tvořená ZrO_2 s přísadou Sc_2O_3 . Předností oproti YSZ by měla být její vyšší elektrická vodivost za nižších teplot, a to teplot okolo 650 až 750°C .

Pro anody se převážně používají směsné keramicko-kovové sintrované materiály na bázi niklu a Y_2O_3 , stabilizovaného mřížkou ZrO_2 . Porézní struktura materiálu anody se požaduje kvůli zabezpečení dobrého transportu plynu a zaručení co možná největší reakční plochy. Materiál anod

může být také uzpůsobován k přímému katalytickému reformování (především metanu) na směs oxidu uhelnatého a vodíku (CO a H_2).

Katoda SOFC článků má rovněž porézní strukturu jako anoda. Vyrábějí se buď z LaMnO_3 dopovaného stronciem, nebo různých směsných oxidů typu perovskit s p-typem vodivosti a směsnou iontovou a elektronovou vodivostí. Tyto materiály umožňují efektivní provoz palivových článků (společně s elektrolytem LSGM) i při teplotách pod 800°C .

Palivové články SOFC pracují s teplotami od 800°C do $1\,000^\circ\text{C}$ ($1\,560^\circ\text{F}$ až $1\,830^\circ\text{F}$) a tlaky okolo 1 baru relativního (15 psig).

Prostorové a časové teplotní gradienty vyvolávají uvnitř palivových článků mechanická napětí, nerovnoměrnosti elektrochemických dějů a proudových hustot. Velké a opakované změny teplot keramické materiály článků špatně snášejí, může to vyvolat i jejich praskání. Těsnění jednotlivých modulů při proměnných vysokých teplotách je také technicky a materiálově náročné, používá se plsti a tkaniny z keramických vláken, speciálních keramických tmelů a skla, nebo kombinace plstí se speciálními keramickými tmely, jako těsnicí hmoty. Materiály těsnění a stejně tak vhodné tvary a materiály spojovacích a bipolárních členů, vhodné vnitřní rozdělovače plynů a dlouhodobě spolehlivá uspořádání a materiálová řešení SOFC článků do baterií a bloků jsou stále středem výzkumu vývojových pracovišť a firem.

Z hlediska tepelné integrace má smysl snižování provozní teploty SOFC článků asi do 600°C , a to kvůli menšímu namáhání, možnosti použití levnějších materiálů a lepšímu utěšňování soustav. Při ještě nižších teplotách již klesá i využitelnost odpadního tepla v parních a kombinovaných cyklech.

Výhody SOFC palivových článků:

- Pracují stejně dobře jak s vlhkými tak i suchými palivy.
- Mají pevný elektrolyt, díky čemuž se vyhýbají problému s manipulací tekutin.
- Mohou být vyrobeny v rozličných tvarech a uspořádáních.
- Vyrábějí vysokopotenciální odpadní teplo.
- Umožnění samovolného vnitřního reformingu uhlovodíkových paliv. Mohou být v principu použity k oxidaci plynného paliva.
- Vysoká účinnost chemické reakce a velká kinetika.
- Mohou pracovat s vyšší proudovou hustotou než MCFC články.
- Nepotřebují katalyzátor z ušlechtilých kovů.

Nevýhody SOFC palivových článků:

- Požadavek vývoje vhodných materiálů specifických vlastností: požadovaná vodivost elektrická a tepelná, pevné skupenství i při vysokých teplotách, chemická slučitelnost s ostatními částmi článku, stálé rozměry, vysoká mechanická odolnost
- Citlivost na přítomnost síry v palivu. Celkový obsah síry v palivu nesmí překročit hodnotu 500 ppm. , tento nárůst tolerance síry dělá tyto články atraktivní pro využití těžkých paliv.

- Technologie SOFC článků zatím není dostatečně vyspělá.

Z teoretických předpokladů vychází systém SOFC, oproti MCFC, jako méně výhodný. Hlediskem je zde vyšší pracovní teplota, kterou je nutno respektovat v průběhu vlastního provozu článku, ale také při jeho nájíždění a odstávce. Při předpokládané pracovní teplotě 650°C u MCFC a 1000°C u SOFC je i úměrně menší slučovací Gibbsova volná energie. Mezi oběma systémy, při daných teplotách, je pak rozdíl v teoretickém svorkovém napětí přibližně 100 mV, ve prospěch MCFC. V praxi je však tento rozdíl značně menší. Je to dáno menší rezistencí zirkoniového elektrolytu a to především proto, že jsou dosahovány malé tloušťky jeho vrstvy. Výsledkem je proudová hustota až 1000 mA·cm⁻². Problémy s elektrolytem u MCFC dále vyvstávají, budeme-li analyzovat jeho chemickou reaktivnost, chemické složení a jeho následný vliv na jiné součásti článku. Chemická degradace MCFC článku, nutnost použití speciálních materiálů a otázka celkové životnosti palivového článku, dávají pro použití a vlastní vývoj a výzkum SOFC článků mnohem více „kladných“ argumentů. [1]

Nezbytnou součástí kompaktního provedení systému SOFC je parní reforming, čištění plynu (především odsíření) a systém spalování nezreagovaných plynů a využití odpadního tepla spalin.

Možnost provozu vysokoteplotního palivového článku SOFC je silně omezena citlivostí na teplotní namáhání. Maximální přípustný teplotní rozdíl ΔT_{\max} teploty katody na vstupu a na výstupu, jehož hodnota je přibližně 150 K, určuje vysoké množství průtoku vzduchu pro palivové články chlazené pouze odvodem tepla spalinami. To znamená výrazný nárůst ztrát a pokles účinnosti celého systému oproti účinnosti samostatného PČ. [1]

S tím souvisí nutnost omezit vysoký přebytek vzduchu na výstupu ze systému. Možným přístupem je rozdělit soubor SOFC na podsoubory a část tepla ze systému odvést ochlazením výstupního vzduchu z prvního podsouboru před vstupem na katodu následujícího podsouboru expanzí v plynové turbíně, kde se navíc vyprodukuje dodatečný výkon. Proces pomocné expanze (INEX – intermediate expansion), jak se mu říká, pokračuje až k poslední plynové turbíně, která předává horké spaliny tepelným výměníkům pro ohřev paliva a vzduchu.

Dalším možným přístupem je ochlazení systému SOFC vnějším chladičem (EXCO – external cooling), do kterého proudí spaliny, jež byly ochlazeny předáním části tepla k ohřevu vzduchu a spalin. Pomocí obou těchto principů lze dosáhnout vysoké elektrické účinnosti systému přes 70 %.

1.5.1.3 Středněteplotní palivové články s pevným elektrolytem (ITSOFC)

-Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells-

Tyto palivové články pracují při teplotách (600 – 800) °C. Cílem snížení teploty je snížení výrobní ceny samotného článku. Zároveň se snižuje tepelná ztráta a teplotní namáhání, avšak snížením teploty dochází také k poklesu účinnosti palivového článku z důvodu poklesu reakční kinetiky.

1.5.2 Nízkoteplotní palivové články

Pracovní teploty nízkoteplotních palivových článků jsou obvykle nižší než 250 °C (480 °F). Narozdíl od vysokoteplotních palivových článků není z důvodu nízké pracovní teploty možný vnitřní reforming paliva, takže nízkoteplotní palivové články vyžadují vnější zdroj vodíku. Nízké pracovní teploty ovšem přinášejí výhody v podobě menší poruchovosti konstrukčních materiálů a rozběh těchto palivových článků je rychlý oproti vysokoteplotním. Z těchto důvodů se hodí pro mobilní aplikace.

1.5.2.1 Alkalické palivové články (AFC)

-Alkaline Fuel Cells-

Jsou jedním z prvních moderních palivových článků, jejich zásadní výhodou je vynikající výkon ve srovnání s ostatními typy palivových článků, a to díky aktivní kyslíkové kinetice a širokému rozsahu možných katalyzátorů. Alkalické palivové články musí pracovat pouze s čistým vodíkem bez příměsí oxidů uhlíku.

Alkalické palivové články pracují s elektrolytem, jež je schopný vést hydroxidové ionty (OH^-) od katody k anodě. Elektrolytem je obvykle vodní roztok roztavené alkalické směsi hydroxidu draselného (KOH). Elektrolyt může být jak pohyblivý tak i pevný (statický, nepohyblivý). Elektrolytem AFC je 85 % KOH pro palivové články pracující s teplotami v okolí 260 °C a 35 – 50 % KOH pro nižší provozní teploty (<120 °C). KOH je upřednostňován před ostatními alkalickými hydroxidy v důsledku vysoké iontové vodivosti. Je možné využít široké množství katalyzátorů (nikl, stříbro, oxidy kovů, drahé kovy). [1]

V palivovém článku s pohyblivým elektrolytem se využívá tekutého elektrolytu, který plynule obíhá mezi elektrodami. Produkovaná voda a odpadní teplo tekutý elektrolyt ohřívají a postupně jsou odváděny z článku s jeho obíháním.

Palivové články s nepohyblivým elektrolytem používají elektrolyt, který se skládá z tuhé hmoty, jež je udržována pohromadě pomocí kapilárních sil uvnitř porézní podpůrné krystalické mřížky, která je tvořena například azbestem. Hmota samotná zajišťuje těsnění proti úniku plynů na okraji článku. Produkovaná voda se odpařuje do proudu zdrojového vodíkového plynu na straně anody, kde současně dochází k její kondenzaci. Odpadní teplo je odváděno přes obíhající chladiivo. [1]

Alkalické palivové články pracují s teplotami od 65 do 260 °C (od 150 do 430 °F) a s tlaky okolo 1 baru relativního. Účinnost AFC při použití čistého vodíku je kolem 60 %.

AFC článek produkuje vodu, která se odpařuje do proudu vstupujícího vodíku (systémy s nepohyblivým elektrolytem), nebo je voda odváděna spolu s elektrolytem (u systémů s pohyblivým elektrolytem). Voda musí být z článku plynule odváděna kvůli zajištění kvality reakce, což platí stejně i u jiných typů článků. K okysličování se používá čistý kyslík nebo vzduch, ze kterého je nutné odstranit CO_2 , který by reagoval s KOH na K_2CO_3 a znehodnotil elektrolyt, palivem bývá čistý hydroxid draselný.

Výhody AFC článků:

- Nízká provozní teplota, rychlé startovací časy (při teplotě rovné teplotě okolí jsou schopny dodat 50 % jmenovitého výkonu), relativně jednoduchý provoz.
- Vysoká účinnost, malá hmotnost, malé rozměry.
- Potřebují minimální množství platinového katalyzátoru či jej nepotřebují vůbec.
- Minimální koroze konstrukčních materiálů.

Nevýhody AFC článků:

- Náročné na obsah oxidu uhličitého CO_2 , obdobně s požadavkem na obsah oxidu uhelnatého CO .
- Tekutý elektrolyt, problémy s manipulací článků.
- Vyžadují složitý systém vodního hospodářství.
- Relativně krátká životnost.

1.5.2.2 Palivové články s elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné (PAFC)

-Phosphoric Acid Fuel Cells-

Palivové články s elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné umožňují vést elektrolytem vodíkové ionty (protony) H^+ od anody směrem ke katodě. Elektrolyt se skládá z tekuté kyseliny fosforečné nacházející se uvnitř krystalické mřížky z karbidu křemíku. Tyto články pracují při teplotách od 150 do 210 °C (od 300 do 410 °F) s tlakem okolo 1 baru relativního.

Chladiivo je vedeno chladicími kanálky umístěnými v každém pátem článku souboru. Chladiivem může být voda, pak je systém chlazení poměrně složitý, ale lépe odvádí teplo. V případě chlazení plynem (vzduchem) je jeho přínos v jednoduchosti, spolehlivosti a nízké ceně. U PAFC článků reaguje vodík s kyslíkem. Produkují vodu, která se hromadí na katodě. Abychom zajistili dostatečnou kvalitu reakce, musí být produktová voda postupně odváděna z palivového článku.

Výhody PAFC článků:

- Snášejí vysoký obsah oxidu uhličitého v palivu (až 30 %), nevyžadují čištění vzduchu jako okysličovač a reformát jako paliva.
- Nízké provozní teploty, jsou však vyšší než u ostatních nízkoteplotních palivových článků. Vede k produkci odpadního tepla o vyšším potenciálu, které může být využito v kogeneračních aplikacích.
- Stálé charakteristiky elektrolytu s nízkou proměnlivostí i při provozních teplotách kolem 200 °C.

Nevýhody PAFC článků:

- Snášejí pouze 2 % obsahu oxidu uhelnatého v palivu, citlivé na obsah sloučenin síry v palivu. Maximální obsah síry by neměl přesáhnout 50 ppm.
- Koroze konstrukčních materiálů, problémy s manipulací článku a s postupným odpařováním elektrolytu v průběhu života článku. Důvodem je použití tekutého korozivního elektrolytu
- Produkovaná voda může vstupovat do elektrolytu a tím je ředit
- Rozměrné, vysoká hmotnost.
- Před uvedením do provozu musí být zahřátý a dále musí být trvale udržována provozní teplota

1.5.2.3 Palivové články s protonovými membránami (PEMFC)

-Proton Exchange Membrane Fuel Cells-

Jde o palivové články s polymerní elektrolytickou membránou, také nazývány jako články s pevným polymerem. Vyznačují se vysokou proudovou vodivostí, což umožňuje konstrukci s nízkou hmotností a rozměry a předurčuje tyto palivové články pro mobilní aplikace.

Používají elektrolyt schopný vést protony H^+ od anody ke katodě. Bývá jím obvykle perfluorovaný polymer kyseliny sulfonové tloušťky 200 μm vložený mezi dvě elektrody impregnované katalyzátorem, kterým je platina s vrstvou tloušťky obvykle desítky μm . Platina je vhodná, neboť je dostatečně reaktivní při vázání se na H a O meziprodukty, jak je požadováno pro elektrochemický proces na elektrodách, a je zároveň schopná účinně uvolňovat meziprodukty při tvorbě výsledné sloučeniny. Vnější strana elektrod je vodou nesmáčivá (hydrofobní), což je zajištěno vrstvou vhodné látky, např. polytetrafluoretylenu (teflon). [1]

Důležitá je maximalizace plochy katalytického povrchu elektrod, což se zajišťuje jejich porézností. Porézní struktura difúzní vrstvy umožňuje difúzi reaktantů ke katalytickému povrchu elektrod. Elektrodou bývá uhlíkový papír či tkanina tloušťky 100 až 300 μm . Elektroda má na svém povrchu částice uhlíku obsahující platinová zrna (cca 2 nm v průměru). Díky tomu je zajištěn maximální povrch platinového katalyzátoru při minimálním množství použité platiny.

K vnějšímu povrchu difúzní vrstvy je přitlačena deska, která zajišťuje rozvod plynu a vyvedení elektrického proudu. Desky jsou vyrobeny z lehkého, pevného, pro plyny nepropustného a elektricky vodivého materiálu, obvykle z kovu, grafitu nebo kompozitního materiálu. V klasickém sériovém zapojení by katodový a anodový sběrač proudu byly vedle sebe, namísto tohoto spojení se používá jen jedna bipolární deska kvůli snížení hmotnosti, rozměrů a finančních nákladů. Bipolární deska odděluje dva elementární palivové články obsahující rozvodné kanálky pro palivo, okysličovadlo a chladivo.

Důraz je kladen na zajištění vysokého obsahu vody v elektrolytu z důvodu iontové vodivosti. Z důvodu vysokého obsahu vody je provoz PEM FC článků při teplotách nad 100 °C možný pouze při zvýšeném tlaku, protože voda musí být v kapalném stavu. Zvýšení provozních parametrů se projeví snížením životnosti palivového článku.

PEM palivové články obvykle pracují s teplotami mezi 50 až 100 °C (120 °F až 210 °F) a tlaky mezi 1 až 2 bary relativními. V palivových článcích typu PEM spolu reagují vodík a kyslík, články produkují vodu, která se hromadí na katodě. Tato produktová voda musí být plynule odváděna

z článku, aby byla zajištěna kvalita dalšího průběhu reakce. Reakci vodíku a kyslíku v těchto palivových článcích lze popsat následujícími rovnicemi:

Reakce probíhající na anodě



Reakce na katodě



Celková reakce na článku typu PEMFC



Proton H^+ prochází elektrolytem od anody ke katodě vlivem vzájemné přitažlivosti mezi vodíkem a kyslíkem, elektrony jsou nuceny k oběhu od anody ke katodě přes vnější elektrický obvod. Na katodě PEMFC článku se hromadí produkovaná voda.

Výhody PEM FC článků:

- Snášejí vysoký obsah oxidu uhličitýho v palivu i v okysličovadlu. Mohou pracovat s nečištěným vzduchem jako okysličovadlem a reformátem jako palivem.
- Jednodušší požadavky na konstrukční materiály, rychlý start a výrazně vyšší bezpečnost palivového článku – díky nízkým provozním teplotám.
- Nízké pracovní tlaky – opět zvýšení bezpečnosti.
- Jednodušší těsnění v chemickém procesu, snížení koroze a naopak zvýšení životnosti palivového článku – díky použití suchého pevného elektrolytu.
- Poměrně vysoké napětí, vysoká proudová a energetická hustota.
- Mechanická odolnost, konstrukčně jednoduché provedení

Nevýhody PEM FC článků:

- Citlivé na obsah oxidu uhelnatého v palivu (maximální mez činí 50 ppm).
- Schopnost snést pouze několik ppm sloučenin síry.
- Vyžadují zvlhčování reakčního plynu, které je energeticky náročné, vede k nárůstu rozměrů celého systému.
- Potenciál využití v kogeneračních aplikacích je značně redukován provozní teplotou.
- Platinové katalyzátory a membrány jsou velmi drahé.
- Palivový článek neprodukuje teplo potřebné pro endotermickou reakci reformingu paliva.

1.5.2.4 Palivové články s přímým zpracováním methanolu (DMFC)

-Direct Methanol Fuel Cells-

Palivové články typu PEM je možno provozovat také při náhradě vodíku metanolem. Energie uvolněná při této reakci je nižší než při použití čistého vodíku, na druhou stranu je systém uskladnění, přepravy a tankování paliva mnohem jednodušší. Zároveň odpadá potřeba výroby vodíku, a také objemová jednotka metanolu obsahuje větší množství energie, než objemová jednotka vodíku. Články tohoto typu jsou zásobovány tekutou směsí metanolu a vody na straně anody a vzduchem na straně katody.

Na straně anody při 130 °C (266 °F) katalyzátor z ušlechtilého kovu okamžitě rozkládá metanol. Tato technologie je prozatím ještě ve vývoji, má však velký potenciál zejména pro mobilní aplikace.

1.6 Základní parametry palivových článků

Abychom mohli posoudit jak výhodný zdroj elektrické energie je, potřebujeme znát určité základní parametry jako je napětí naprázdno OCV (open circuit voltage), nebo účinnost palivového článku či modulu palivových článků. Další údaje reagujících látek jakými jsou teplota, tlak, vlhkost nebo také koncentrace plynu zase ovlivňují napětí článku naprázdno. Energetické parametry palivových článků mají rovněž své limity.

V nejjednodušším případě lze říci, že se musíme zabývat chemickou energií H_2 , O_2 a H_2O , ale energie chemického vstupu a výstupu není snadno definována. Proto se musíme věnovat a využívat pojmů entalpie, Helmholtzova funkce a Gibbsova volná energie, dále také nově zaváděnému pojmu energie, který se zvláště hodí při popisu vysokoteplotních palivových článků. Entalpie je součtem Gibbsovy volné energie a energie spojené s entropií. Gibbsova volná energie je chápána jako energie dostupná pro konání vnější práce, při zanedbání jakékoliv práce konané změnami tlaku či objemu. Vnější práci se rozumí pohyb elektronů vnějším obvodem. Exergie je veškerá vnější práce, kterou lze energeticky využít, zahrnuje i tu, kterou představují změny tlaku a objemu. V terminologii palivových článků se spíše používá označení Gibbsova energie formace namísto Gibsovy volné energie a také entalpie formace namísto obecné entalpie. Při obvyklém provozu palivového článku je Gibbsova energie formace vstupu rovna nule, obvyklým provozem se rozumí standardní teplota (25 °C) a atmosférický tlak (okolo 0,1 MPa). Tím je definován bod nulové energie. Při elektrochemické reakci dochází ke změně energie, jde o změnu v Gibbsově energii formace ΔG_f , která je představována uvolněnou energií (rov. 4). Je dána rozdílem mezi Gibbsovou volnou energií produktů a Gibbsovou volnou energií vstupů (reaktantů). Gibbsova energie formace však není konstantní, protože se mění s teplotou a stavem.

$$\Delta G_f = G_{f \text{ prod.}} - G_{f \text{ reakt.}} \quad (\text{rov. 4}) [1]$$

K odvození vztahu pro napětí naprázdno palivového článku se využije předpokladu, že proces reakce je vratný. Pak by byla všechna Gibbsova volná energie přeměněna, a to na elektrickou energii a energii tepelnou.

Jestliže E je napětí palivového článku, potom elektrická práce A , která představuje práci vynaloženou zdrojem na pohyb jednoho molu elektronů podél elektrického obvodu, má velikost:

$$A = Q \cdot U = -2 F \cdot E, \quad (\text{J; C, V; C, V}) \quad (\text{rov. 5}) [1]$$

kde Q je velikost přeneseného elektrického náboje,
 U je velikost elektrického napětí na svorkách zdroje,
 F je Faradayova konstanta.

Pokud jde o systém vratný (beze ztrát), pak vykonaná elektrická práce je úměrná uvolněné Gibbsově volné energii $\Delta \overline{g}_f$.

$$\Delta \overline{g}_f = -2 F \cdot E, \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \text{C, V}) \quad (\text{rov. 6}) [1]$$

Dostaneme základní vztah pro napětí palivového článku:

$$E = \frac{-\Delta \overline{g}_f}{2 F}, \quad (\text{V; kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{C}) \quad (\text{rov. 7}) [1]$$

Tento základní vztah udává elektromotorickou práci (EMF – electromotive force) či reverzní napětí naprázdno vodíkového palivového článku.

Praktickým příkladem může být vodíkový palivový článek pracující při teplotách 200 °C, který má $\Delta \overline{g}_f = -220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Velikost napětí naprázdno takového článku je možno vypočítat dle následujícího vztahu.

$$E = \frac{-\Delta \overline{g}_f}{2 F} = \frac{220\,000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \cdot 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,14 \text{ V} \quad (\text{rov. 8}) [1]$$

Tento vztah (rov. 8) však předpokládá čistý vodík a kyslík za atmosférického tlaku. Napětí naprázdno palivového článku (OCV) je obvykle nižší než hodnota vypočtená v tomto vztahu, v důsledku poklesů napětí, které se v praxi projeví. Tento vztah je definován právě pro palivový článek vodíkový, proto se ve jmenovateli vyskytuje číslice 2, udávající dva elektrony v každé molekule paliva (vodík tvoří molekuly o dvou atomech, každý má po jednom elektronu - H_2). Zobecněním vztahu získáváme vyjádření napětí naprázdno nejen libovolného jiného palivového článku, ale vůbec jakéhokoliv elektrochemického zdroje elektrické energie, zejména primární a sekundární baterie (rov. 9).

$$E = \frac{-\Delta \overline{g}_f}{z F}, \quad (\text{V; kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, -, \text{C}) \quad (\text{rov. 9}) [1]$$

z vyjadřuje počet elektronů přepravovaných v každé molekule paliva

Účinnost

Účinnost palivového článku by dosahovala 100 % pokud by zde nepůsobily jevy vedoucí k nevratnosti procesu reakce. Pak by veškerá energie paliva byla přeměněna na energii elektrickou.

Zjednodušeně je účinnost palivového článku dána vztahem:

$$\eta_{elz} = \frac{\text{vyrobená el.energie}}{-\Delta \overline{g}_f} \quad (-; \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (\text{rov. 10}) [1]$$

Aby bylo možné srovnávat účinnost palivového článku s ostatními technologiemi, je účinnost zadefinována podle vztahu:

$$\eta_{el} = \frac{\text{elektrická energie vyrobená z 1 molu paliva}}{-\Delta \overline{h}_f} \quad (-; \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}), \quad (\text{rov. 11}) [1]$$

kde $-\Delta \overline{h}_f$ je změna entalpie formace, záporná je tato hodnota pokud je energie uvolňována. Entalpie formace je:

Pro spalování vodíku:



V případě, že produktová voda zkondenzuje zpět na kapalinu:



Rozdíl mezi těmito dvěma hodnotami $\Delta \overline{h}_f$ (44,01 kJ · mol⁻¹) je molární entalpie pro odpařování vody (molární latentní teplo). Vyšší hodnota změny entalpie formace představuje horní hodnota výhřevnosti paliva (HHV), a nižší hodnota, je spodní hodnota výhřevnosti paliva (LHV). Jakékoliv vyjádření účinnosti by mělo říci, jestli souvisí s horní či dolní hodnotou výhřevnosti paliva. Není-li řečeno, pak je použita spodní hodnota výhřevnosti paliva (LHV), vedoucí k vyšší hodnotě účinnosti. Maximální dostupná elektrická energie odpovídá změnám Gibbsovy volné energie (rov. 14).

$$\eta_{el \max} = \frac{-\Delta \overline{g}_f}{-\Delta \overline{h}_f} \times 100 \% , \quad (-; \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (\text{rov. 14}) [1]$$

Tomuto činnostnímu limitu se někdy říká termodynamická účinnost. V následující tabulce jsou uvedeny hodnoty účinnostních limitů v souvislosti s HHV pro vodíkový palivový článek spolu s maximálními hodnotami napětí článku.

Tab. 2 – Hodnoty činnostních limitů vodíkového palivového článku vztažené k HHV [1]

Forma produktové vody	Teplota	$\Delta \overline{g}_f$	Max. elektromotorické napětí	Účinnostní limit
	°C	kJ · mol ⁻¹	V	%
Kapalná	25	-237,2	1,23	83
Kapalná	80	-228,2	1,18	80
Plynná	100	-225,2	1,17	79
Plynná	200	-220,4	1,14	77
Plynná	400	-210,3	1,09	74
Plynná	600	-199,6	1,04	70
Plynná	800	-188,6	0,98	66
Plynná	1000	-177,4	0,92	62

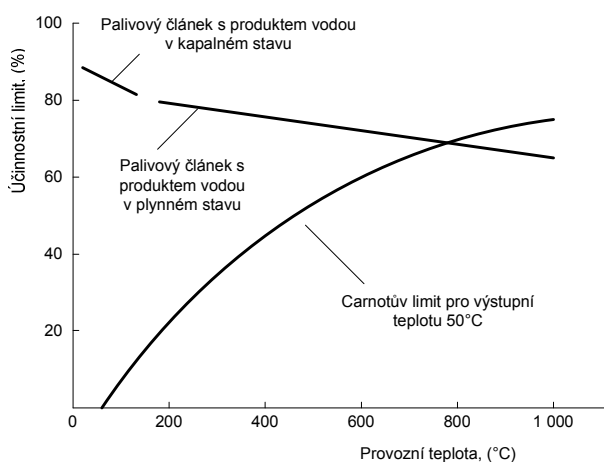
Jestliže veškerá energie z vodíkového paliva, její spalné teplo, výhřevnost či entalpie formace bude transformována na energii elektrickou, potom elektromotorická síla (napětí) bude dosahovat pro HHV:

$$E = \frac{-\overline{\Delta h_f}}{2F} = 1,48 \text{ (V; kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{C)} \quad (\text{rov. 12) [1]}$$

Pro LHV bude elektromotorická síla dosahovat:

$$E = \frac{-\overline{\Delta h_f}}{2F} = 1,25 \text{ (V; kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{C)} \quad (\text{rov. 13) [1]}$$

Z výše uvedené tabulky (Tab. 2) je patrné, že hodnota maximálního elektromotorického napětí a účinnostní limit palivového článku spolu souvisí. Na následujícím obrázku (Obr. 3) se ukazuje spojitost maximální účinnosti palivového článku při standardním tlaku vztaženou k HHV s provozní teplotou. Pro srovnání je uveden i Carnotův limit s výstupní teplotou média 50 °C.



Obr. 3 – Maximální účinnost palivového článku ve vztahu s provozní teplotou [1]

V praktických aplikacích bylo zjištěno, že část paliva projde palivovým článkem aniž by se zúčastnilo reakce, tedy všechno palivo nemůže být využito. Je potřeba definovat koeficient využití paliva μ_f , což bude podíl množství paliva reagujícího v článku ku množství paliva do článku vstupujícímu a pak je možné vyjádřit skutečnou elektrickou účinnost palivového článku vztahem:

$$\eta_{el\text{skut}} = \mu_f \cdot \frac{U_{skut}}{1,48 \text{ V}} \cdot 100 \text{ (\% ; -, V, V)} \quad (\text{rov. 14) [1]}$$

Pokud budeme chtít vyjádřit tuto účinnost ve vztahu ke spodní hodnotě výhřevnosti paliva (LHV), číslo 1,48 se nahradí číslem 1,25. Vhodný odhad pro μ_f je 0,95, umožňující stanovení účinnosti palivového článku z jednoduchého měření jeho napětí.

1.7 Vyvedení energie z palivového článku

Samotné palivové články jako zdroje elektrické energie mají své specifické problémy, které jsou však řešitelné dalšími zařízeními z oblasti elektroenergetiky. Palivové články mají charakteristiku měkkých zdrojů, tedy při zatížení dojde k poklesu hladiny napětí., jde o zdroje stejnosměrné elektrické energie, přičemž v elektrizační síti je energie střídavá atd.. Doplněním palivových článků o další elektroenergetická zařízení se však tyto určité komplikace a nevýhodné vlastnosti dají kompenzovat.

Elektrický výkon na výstupu z palivového článku obvykle nemá vhodné parametry, které navíc nejsou konstantní v čase. Nárůst odebíraného proudu z generátoru obecně vyvolá pokles svorkového napětí, v případě palivového článku jde však o pokles daleko výraznější. K řízení a nastavení hladiny napětí palivového článku na stanovenou hodnotu se používají napěťové regulátory, DC/DC měniče a pulzní měniče. Hladina napětí může být nižší i vyšší než hodnota provozního napětí palivového článku.

Dalším zmíněným problémem byla výroba pouze stejnosměrné el. energie. V případě malých systémů může jít naopak i o výhodu, ale pokud se bavíme o systémech připojitelných a schopných dodávky energie do elektrizační sítě, je nutné transformovat stejnosměrnou el. energii na střídavou. K tomuto účelu se používají střídače.

Jednou ze zásadních oblastí využití palivových článků jsou mobilní aplikace a různé druhy dopravních prostředků. Tyto ke svému pohonu používají elektrických motorů, napájených právě z palivových článků. Motory jsou často už samotnou součástí modulu palivových článků, slouží k pohánění kompresorů a čerpadel uvnitř modulů. Důležitou otázkou je tedy jejich řízení, moduly tak musí být doplněny o poměrně složitý řídicí systém.

2. Praktické aplikace s palivovými články

Prakticky se uplatňující aplikace palivových článků lze rozdělit do několika základních kategorií a to na aplikace stacionární a mobilní, případně ještě přenosné aplikace (obvykle velmi nízké výkony). V rámci daných kategorií se může dále rozdělovat např. dle typového výkonu a typu použitých palivových článků.

2.1 Stacionární zdroje

Stacionární aplikace kromě výroby el. energie velmi často souvisí i s výrobou tepla (kogenerace). Nabízí se tedy možnost, že jediné zařízení může sloužit k dodávce elektřiny i tepla a zásobovat určitý celek, kupříkladu rodinný dům. Kogenerační jednotka může být velká přibližně jako plynový kotel. Stacionární palivové články obvykle využívají jako výchozí palivo zemní plyn. Některé jej využívají přímo, jiné v kombinaci s reformerem paliva. Velmi úspěšnými se staly aplikace o výkonech v řádech několika málo stovek kW. Tak velký zdroj už může zásobovat velké budovy jako jsou hotely, banky, ústředny telekomunikačních služeb, nemocnice atd. Mohou sloužit jako zdroje záložní při výpadcích zásobování el. energie z elektrizační sítě, protože start palivových článků obecně je velmi rychlý. Hodí se tedy všude tam, kde je potřeba spolehlivého zdroje s minimem produkovaných emisí a minimální hlučností.

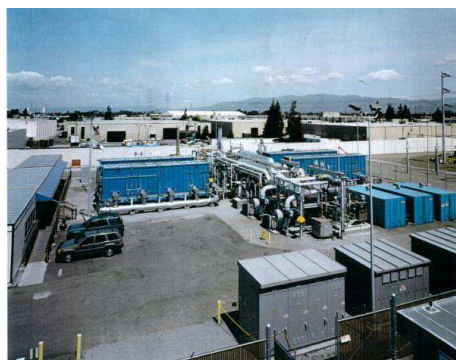
Jako jednotky vhodné pro kogenerační výrobu tepla a elektrické energie v obytných celcích se zdají být zejména jednotky firmy Siemens Westinghouse a Sulzer Hexis AG, které mají odpovídající technologickou a uživatelskou úroveň kompaktního zařízení palivových článků. Zatím se objevují především v demonstračních aplikacích.

2.1.1 Zdroje s palivovými články typu MCFC

Využívají vnitřního reformingu paliva, což je jejich velkou výhodou. Vede to ke zjednodušení systému, přímo využívají jako palivo zemní plyn bez potřeby reformeru. Vhodné jsou zejména jako střední a větší stacionární kogenerační jednotky. Příkladem je 250 kW modul firmy Motoren und Turbinen Union Friedrichshafen (Obr. 4). Tento modul tvoří 300 sériově spojených článků, každý s výkonem přibližně 0,8kW. Teplota spalin na výstupu se pohybuje mezi 450 a 600°C.



Obr. 4 - 250 kW modul článků MCFC firmy MTU [16]



Obr. 5 - 2MW Elektrárna s palivovými články DFC v Santa Clara v Kalifornii [16]

Do této kategorie patří i hybridní systémy MCFC, kterými se zabývá firma Fuel Cell Energy Inc. Jde o tzv. přímé palivové články – DFC (Direct Fuel Cells), které používají přímo uhlovodíkové palivo (zemní plyn) bez potřeby reformingu. Hybridní jednotky kombinují palivový článek MCFC a mikroturbínu. Použití plynové turbíny představuje účinný způsob využití horkých spalin a díky tomu vzrůstá účinnost celého systému. Modul DFC 300 má výkon 250 kW, cílem této kategorie je stavba elektráren o výkonu desítek MW. Pro příklad je zobrazena kalifornská elektrárna využívající DFC článků (Obr. 5).

2.1.2 Zdroje s palivovými články typu SOFC

Tímto typem se zabývá firma Siemens Westinghouse, které se jako první podařilo vybudovat jednotku s výkonem přesahujícím 100 kW. Tento typ se dá také použít v malých kogeneračních jednotkách o výkonech 1 kW pro domácnost. Na ty se specializuje švýcarská firma Sulzer Hexis AG. Do této kategorie se dá zařadit další typ hybridních systémů kombinující palivové články SOFC s použitím plynové turbíny. Využívá se tak vysokopotenciální odpadní teplo z palivového článku. Příkladem je 220 kW zařízení Siemens Westinghouse s 1152 články, kterému jako palivo slouží zemní plyn (Obr. 6).



Obr. 6 - Hybridní systém 220kW SOFC článků
Siemens Westinghouse [16]



Obr. 7 - Jednotka PC25 s PAFC
palivovými články [16]

2.1.3 Zdroje s palivovými články typu PAFC

Palivové články s kyselinou fosforečnou jsou komerčně využívaným typem palivových článků. Většina zařízení tohoto typu má výkon v rozmezí 50-200 kW, ale byly postaveny i jednotky větší, největší agregát má výkon 11 MW. Nejvíce systémů tohoto typu je instalováno v Japonsku. Příkladem může být 200 kW jednotka UTC Fuel Cells (Obr. 7). Výchozím palivem je zemní plyn.

2.1.4 Zdroje s palivovými články typu PEMFC

Přestože se už z principu hodí jako stacionární jednotky zejména vysokoteplotní typy palivových článků, existují také stacionární (a přechodné) jednotky využívající nízkoteplotních článků PEMFC. Speciálně těmito typy se zabývá firma Ballard, která např. v roce 1999 uvedla testovací 250 kW jednotku na zemní plyn (Obr. 8).



Obr. 8 - 250 kW stacionární jednotka palivových článků PEMFC firmy Ballard [16]

V současné době firma Ballard testuje největší systém palivových článků PEM, který lze považovat za přechod mezi stacionárními zdroji a mobilními aplikacemi. Tento zdroj je přímo konstruován jako mobilní zdroj, celá soustava je umístěna ve vozidle přípojném k nákladnímu automobilu dlouhém 16,5 m (viz. Obr. 9, Obr. 10). Tento systém zvaný Cleargen je schopen produkovat 1MW elektrické energie. Systém sestává z devíti modulů PEM FC, kompresoru vzduchu pro získávání kyslíku k reakci, střídačů převádějících 640 V stejnosměrného napětí ze soustavy modulů na 380 V střídavého napětí a transformátoru, který zvyšuje napětí na třífázové 480 V. Clar Gen je testován od minulého roku (2010) a bude testován následujících pět let ve skutečných provozních podmínkách. Díky mobilitě tohoto systému se s ním počítá jako se zdrojem špičkové energie, která může být dodávána tam, kde a kdy je jí právě potřeba.



Obr. 9, Obr. 10 - Exteriér a interiér návěsu se systémem kategorie Cleargen [13]

2.2 Mobilní aplikace

Mezi mobilní praktické aplikace palivových článků patří zejména dopravní prostředky takřka všech druhů. Nejrozšířenější je využití v automobilech a autobusech, již dlouhou dobu existuje aplikace u jistých typů ponorek a palivové články začínají nacházet uplatnění i například u manipulačních prostředků.

2.2.1 Automobily

Automobilový průmysl představuje jeden z nejdůležitějších trhů kvůli jejich celosvětovému rozšíření, tedy i jeden z nejdůležitějších trhů pro výrobce palivových článků. Stále probíraná otázka je znečišťování ovzduší výfukovými plyny. Z toho důvodu se stále zpřísňují limity emisí ve výfukových plynech, které musí nové automobily splňovat. Použití palivových článků však zaručuje emise zanedbatelné. S palivovými články pracuje celá řada světových automobilek. Jako jeden z mnoha možných příkladů je zde uveden automobil Kia Borrego (Obr. 11). K použití v automobilech je potřeba dosáhnout poměrně malých rozměrů modulů a vybudování sítě čerpacích paliv.



Obr. 11 – automobil značky Kia poháněný palivovými články [7]



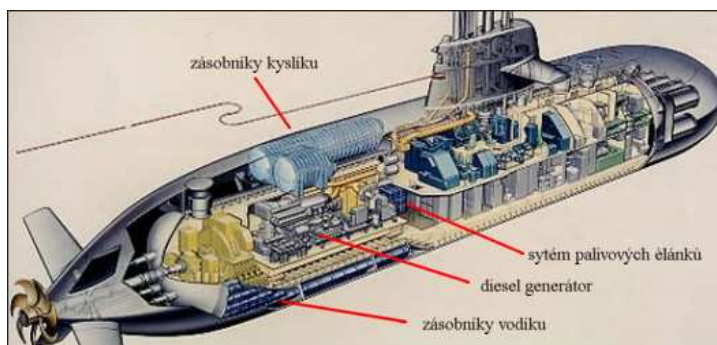
Obr. 12 – autobus značky Mercedes-Benz poháněný technologií palivových článků, fotka z prezentace v Brně [17]

2.2.2 Autobusy

Autobusy jsou v současnosti komerčně nejrozvinutější aplikací palivových článků. Autobusy využívající technologii palivových článků jsou již léta testovány v mnoha zemích jak v zámoří (USA, Kanada), tak v Evropě (Velká Británie, Německo, Švýcarsko, Itálie atd.). V Kanadě kupříkladu byl velký počet těchto autobusů nasazen u příležitosti zimních olympijských her v roce 2010. Jako palivo je používán vodík, demonstrační vozidla využívala tekuté palivo, ale dále se počítá se zpracováváním vodíku v plynném stavu. Autobusy už z konstrukčního hlediska nabízejí dobré možnosti umístění součástek vodíkového systému a o jejich údržbu se vždy stará kvalifikovaný personál. Jedním z mnoha příkladů může být autobus Mercedes-Benz, (Obr.12).

2.2.3 Ponorky

Palivové články mají mnoho výhod pro využití na ponorkách, tou nejpřesvědčivější je zřejmě zcela tichý chod. Palivový článek je nejlepší nabízející se alternativou k nukleárnímu pohonu, na ponorkách již několik desítek let využívanému. Příkladem praktického použití může být ponorka U212, která kombinuje soustavu konvenčního diesel generátoru s olověnými bateriemi a systému AIP (air independent propulsion) se systémem palivového článku (Obr. 13). Jeho součástí je skladovací zařízení kyslíku a vodíku, systém sestává z devíti nízkoteplotních článků typu PEM, kde každý je schopen dodávat 30-50kW.



Obr. 13 – ponorka U212 s vyznačením nejdůležitějších částí systému pohony palivovými články [9]

2.2.4 Manipulační prostředky

V současnosti se již prosadilo použití palivových článků i u některých typů manipulačních prostředků jako vysokozdvížných vozíků (Obr. 14), či paletových vozíků (Obr. 15). Důvodem je, že palivového článku nabízejí vyšší produktivitu, než užití klasického a spolehlivého systému olověných baterií. Nabíjení baterií je poměrně dlouhý proces, takže je nutné mít jich k dispozici několik a také mít nabíjecí zařízení. Použitím palivového článku tyto povinnosti odpadají, jeho výhodou je i konstantní hodnota napětí, kterou dodává až do úplného vyčerpání paliva. Výměna paliva je dalekonásobně rychlejší záležitostí než nabití baterií. Předpokládá se, že v místech užívání manipulačních prostředků by neměl být problém rozmístit tankovací zařízení, která povedou od centrálního zásobníku paliva.



Obr. 14 – vysokozdvížný vozík firmy Toyota poháněný palivovými články [7]



Obr. 15 – paletový vozík firmy Raymond [7]

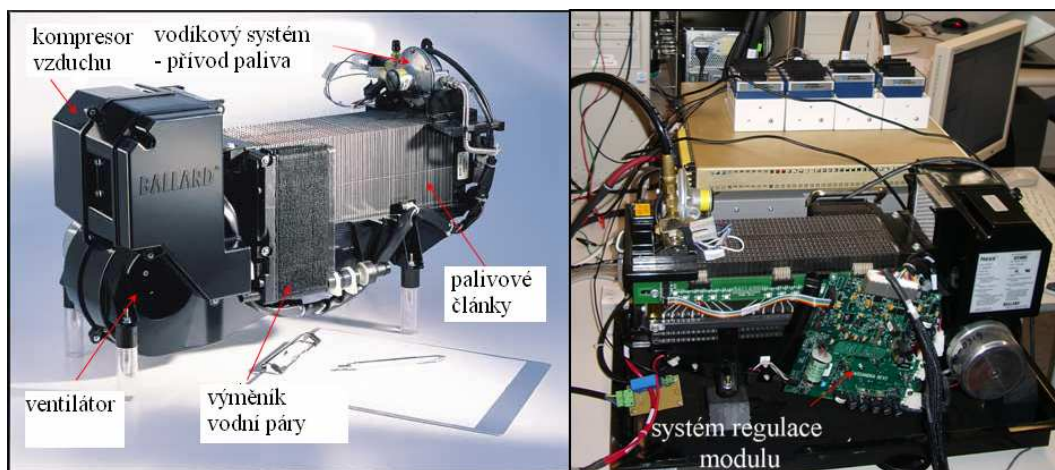
3. Měření na nízkoteplotních palivových článcích typu PEM

3.1 Vybavení měřicího pracoviště a základní parametry použitého modulu

Cílem měření bylo zjistit zatěžovací a další provozní charakteristiky (statické i dynamické) na modulu palivových článků typu PEM. K měření byl k dispozici modul palivových článků Nexa kanadské firmy Ballard, která se dlouhodobě zabývá vodíkovými palivovými články a je špičkou v tomto oboru. Nejdůležitější parametry tohoto modulu jsou uvedeny v tabulce (Tab. 3). Modul Nexa s vyznačením základních funkčních částí je uveden na obrázku (Obr.16).

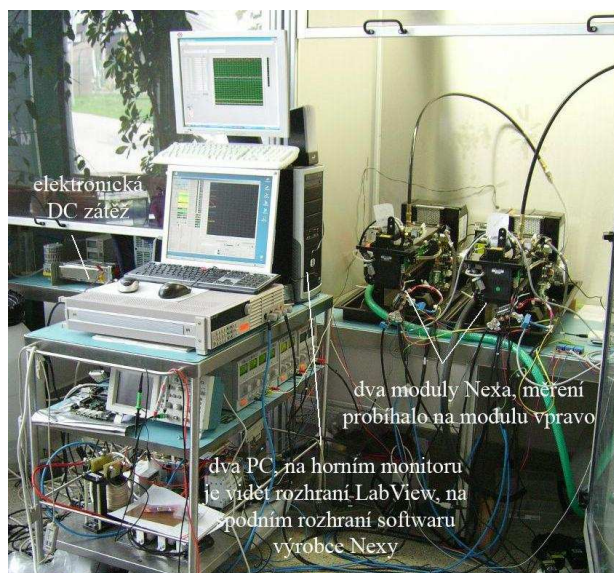
Tab. 3 – vybrané parametry modulu Nexa

výstupní údaje modulu	jmenovitý výkon	1200 W
	provozní rozsah napětí	22 - 50 V
	napětí při jmenovitém výkonu	26 V
	hluk	72 dBA
	maximální množství produkované vody při jmenovitém výkonu	870 ml/h
vstupní údaje modulu	maximální příkon při startu modulu	60 W
	dovolený rozsah napájecího napětí	18 - 30 V
údaje o palivu (vodíku)	dovolený rozsah tlaku vstupujícího paliva	70 - 1720 kPa
	nejnižší dovolená hodnota koncentrace paliva (čistota paliva)	99,99%
	maximální spotřeba paliva při jmenovitém výkonu	<18,5 l/min
požadavky na prostředí	teplota prostředí (chladicí vzduch okolí a vzduch vstupující)	3°C - 40°C
	relativní vlhkost prostředí	0% - 95% (bez kondenzace)
	možnost provozu	venkovní i vnitřní
doba života	minimální doba provozu	1500 h
	minimální počet cyklů zapnutí a vypnutí	500
	minimální doba života mimo operační provoz	2 roky
	rozměry	56 x 25 x 33cm
	hmotnost	13 kg



Obr. 16 – modul Nexa společnosti Ballard použitý k vlastnímu měření [11]

Měření probíhalo v laboratoři palivových článků VŠB-TUO (Obr. 19), která je vybavena dvěma moduly PEMFC Nexa 1200 W (měření proběhlo na modulu v.č. 01276) a kompletním hospodářstvím paliva s rozvodnou technologií vodíku a dusíku (Obr. 18). Dusík je využíván jako bezpečnostní plyn, z důvodu silné reaktivity vodíku. Součástí laboratoře jsou i zařízení pro výrobu vodíku elektrolyzéry Hogen GC600. Vodík je skladován ve formě stlačeného plynu ve dvou svazcích tlakových nádob (Obr. 20). Každý svazek tvoří 12 standardních tlakových lahví tlaku (200 bar, 9m³). Toto množství paliva vystačí na provoz modulu při jmenovitém výkonu 1200 W po dobu zhruba 90 hodin. Moduly Nexa jsou umístěny v digestořích vybavených senzory koncentrace vodíku a systémem odvětrávání pro případ úniku vodíku. Celá laboratoř je opatřena bezpečnostním systémem vyhodnocujícím koncentraci vodíku ve vzduchu a dalším odvětráváním. Pro měření na modulu Nexa je zhotoven měřicí systém sestávající z napěťových a proudových čidel LEM (napěťová viz. Obr. 21), podpůrných obvodů pro úpravu měřených veličin, měřicí 16-bitové 32-kanálové karty National Instruments NI-USB 6218 s USB rozhraním (Obr. 22) a PC, na kterých se údaje z čidel zaznamenávají a vyhodnocují (viditelné na Obr. 17). Elektronickou zátěží byla Itech IT8514C (Obr. 17).



Obr. 17 – měřicí pracoviště



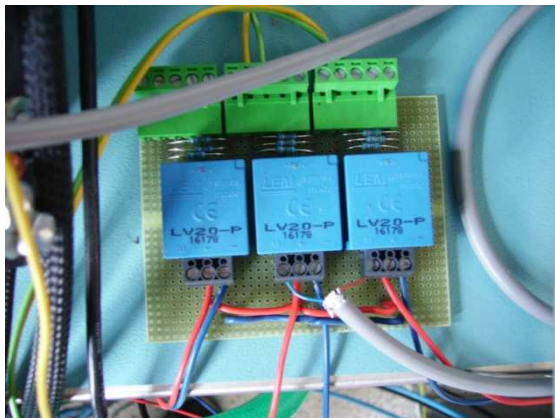
Obr. 18 – rozvodná stanice provozních plynů (vodíku a dusíku)



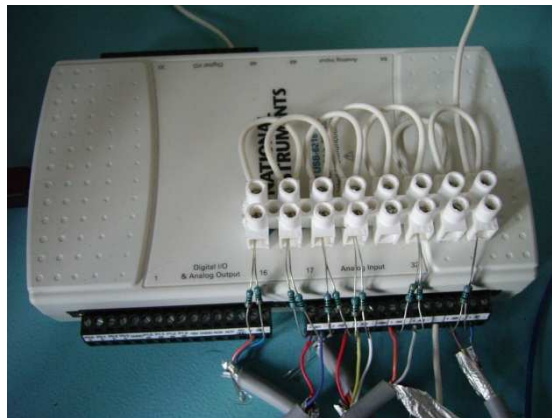
Obr. 19 – budova laboratoře palivových článků



Obr. 20 – svazky tlakových lahví vodíku



Obr. 21 – napěťová čidla LEM



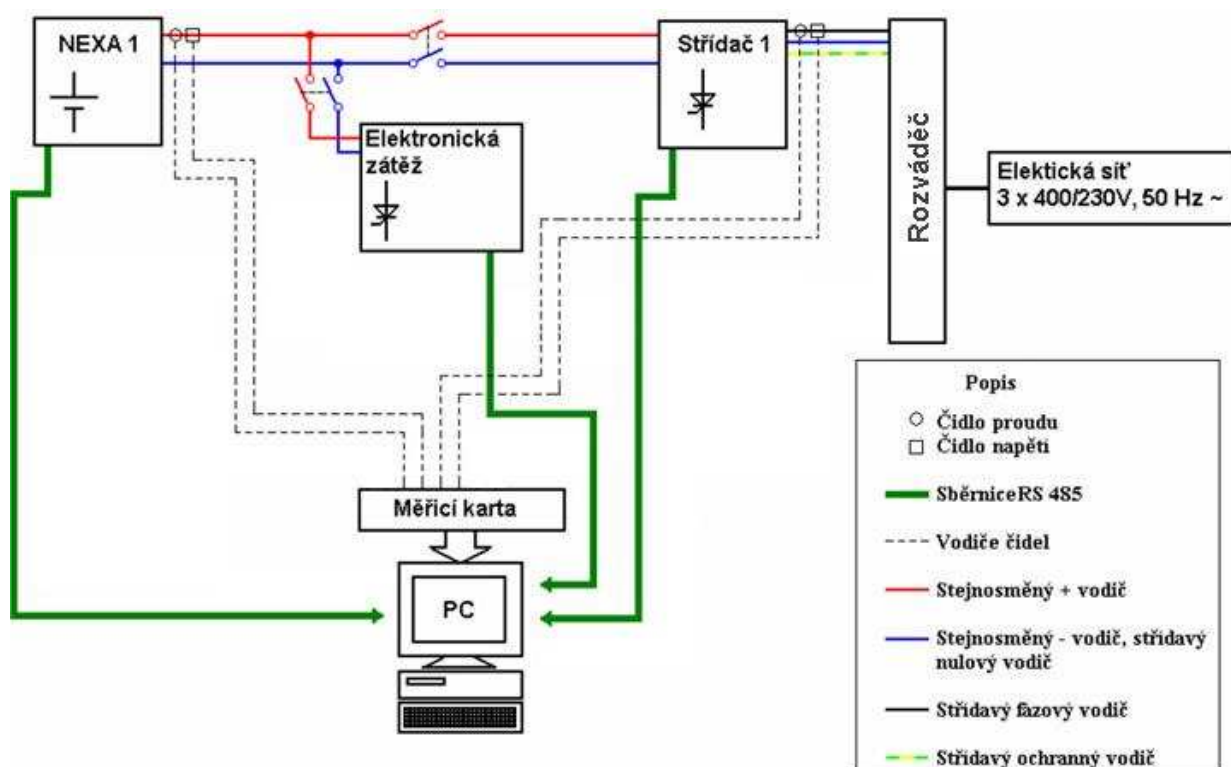
Obr. 22 – měřicí karta NI-USB 6218



Obr. 23 a 24 – střídač Sunny Boy SWR 1100 LV

3.2 Postup a průběh měření

Měření proběhlo dne 25. 3. 2011. Teplota do modulu vstupujícího vzduchu byla na začátku měření 24,6 °C. Kromě samotného modulu Nexa byly k měření použity dva běžné PC pro zaznamenávání dat, kdy jeden byl vybaven softwarem pro měření dodaným výrobcem modulu Nexa, druhý pak byl vybaven softwarem LabView. Díky tomu byly následně k dispozici i data, kde již je odečtena určitá vlastní spotřeba modulu, tudíž z nich lze zjistit skutečné zatěžovací charakteristiky (LabView). Dále byla použita elektronická zátěž připojená k modulu. Schéma měřicího obvodu je uvedeno na Obr. 25. Udávaný výkon modulu Nexa je 1200W, na elektronické zátěži byly postupně voleny hodnoty od nulové zátěže po maximální při změnách zátěže z 0W na 50W, dále na 100W a poté vždy po 100W až do maxima. Z maximální hodnoty pokračovalo měření opačným postupem do nulové zátěže. Dle údajů v manuálu k danému modulu je potřeba k dosažení plného výkonu při startu za studených počátečních podmínek minimálně 2 minuty. Měření bylo započato právě za těchto podmínek, modul byl zahřátý pouze na teplotu okolí v laboratoři. Byla zvolena doba 5 minut jako interval pro sběr dat. Do 5 minut již byl modul spolehlivě zahřátý a měl tedy být schopen dodávat nominální výkon. Rozlišení pro sběr dat bylo na obou měřicích soustavách nastaveno na 0,2 s pro možné porovnání výsledků. Druhým měřením bylo zjištění vlivu teploty modulu na průběh výstupních veličin. Modul byl zahřátý předešlým provozem na určitou teplotu při které byl zahájen sběr dat po dobu 1 minuty, kdy první časový interval 30 s pracoval modul naprázdno a ve druhém intervalu byl skokově zatížen na hodnotu 1000W. Stejné měření bylo provedeno ještě pro jinou počáteční teplotu. Po dobu měření na modulu byl výstupní výkon prostřednictvím střídače Sunny Boy (Obr. 23 a 24) dodáván do elektrické sítě.

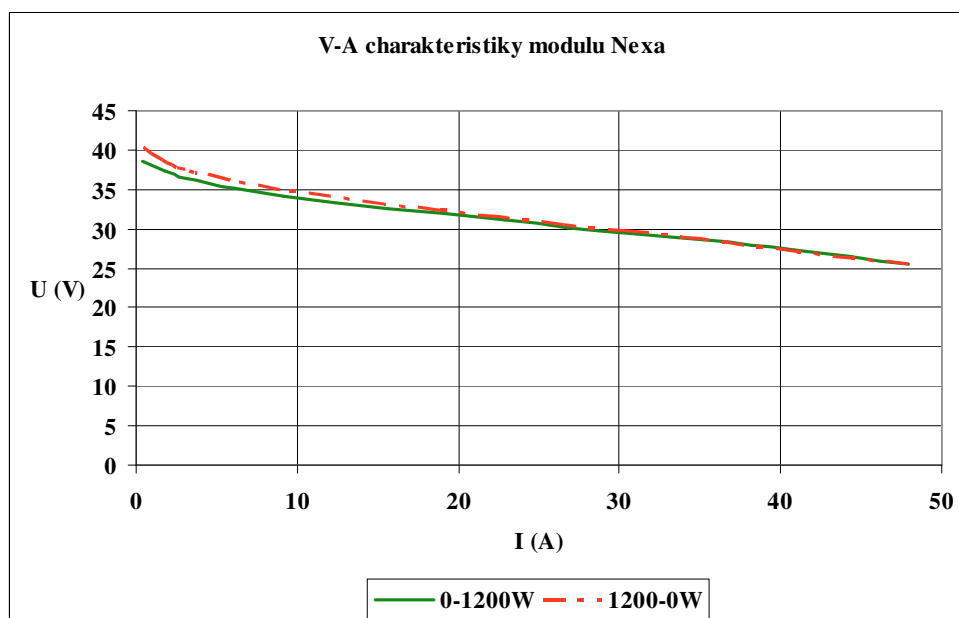


Obr. 25 - Schéma měřicí soustavy laboratorního měření

4. Vyhodnocení naměřených dat a porovnání s teoretickými předpoklady

4.1 Statické charakteristiky

K vyhodnocování bylo použito výpočtu mediánu pro každý stupeň zátěže, z naměřených dat pro daný pětiminutový interval byla tedy určena střední hodnota, která byla použita k vykreslení charakteristik. Palivový článek typu PEM se chová jako měkký zdroj, při zvýšení zátěže (prostřednictvím připojené přesné elektronické DC zátěže) se to projeví poklesem napětí. Je to dobře vidět z V-A charakteristik uvedených v grafu č. 1. Graf začíná (zelená křivka) od provozu naprázdno a sleduje průběh až po jmenovitou zátěž. Napětí naprázdno na začátku měření dosahovalo 38,5 V při proudu 0,42 A. S každým vyšším stupněm zátěže došlo k poklesu napětí až při jmenovité zátěži bylo na hodnotě 25,5 V. Výrobce udává napětí 26 V při jmenovitém výkonu (viz. Tab. 3), což lze považovat za ověřené. V druhé fázi měření (červená čerchovaná křivka) při postupném odlehčování zdroje napětí narůstalo a to na hodnoty mírně vyšší než při postupu u zatěžování. Napětí při nulové zátěži po odlehčování modulu tak dosáhlo hodnoty 40,6 V při stejném proudu naprázdno jako na začátku měření.



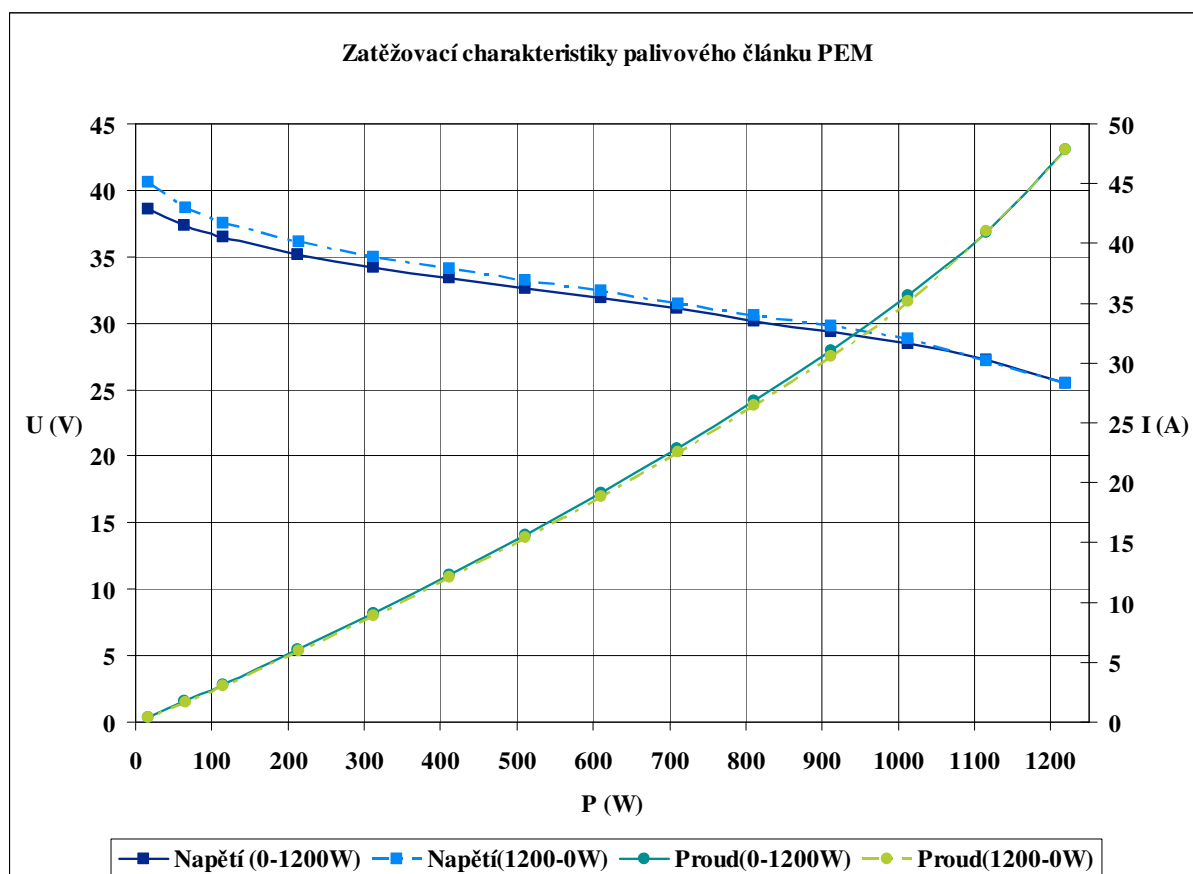
Graf č. 1

Následují tři grafy, které se věnují zatěžovacím charakteristikám daného modulu. Graf č. 3 zobrazuje charakteristiky při postupném zvyšování zátěže z nulové po jmenovitou hodnotu. Jasně je viditelný nárůst proudu a naopak pokles napětí se vzrůstající zátěží. Následuje graf č. 4, který zobrazuje zatěžovací charakteristiky při snižování zátěže. Pro srovnání jsou v grafu č. 2 najednou vykresleny zatěžovací charakteristiky pro celý průběh měření. Jak bylo uvedeno výše, je vidět, že charakteristiky při poklesu zátěže se mírně odchyľují od hodnot při zvyšování zátěže, přičemž odklon je pozorován zejména u křivek proudu. Napěťová charakteristika při snižování zátěže se nachází nad tou při nárůstu zátěže. Výchozí hodnoty pro vykreslení těchto charakteristik jsou uvedeny v tabulce (Tab. 4).

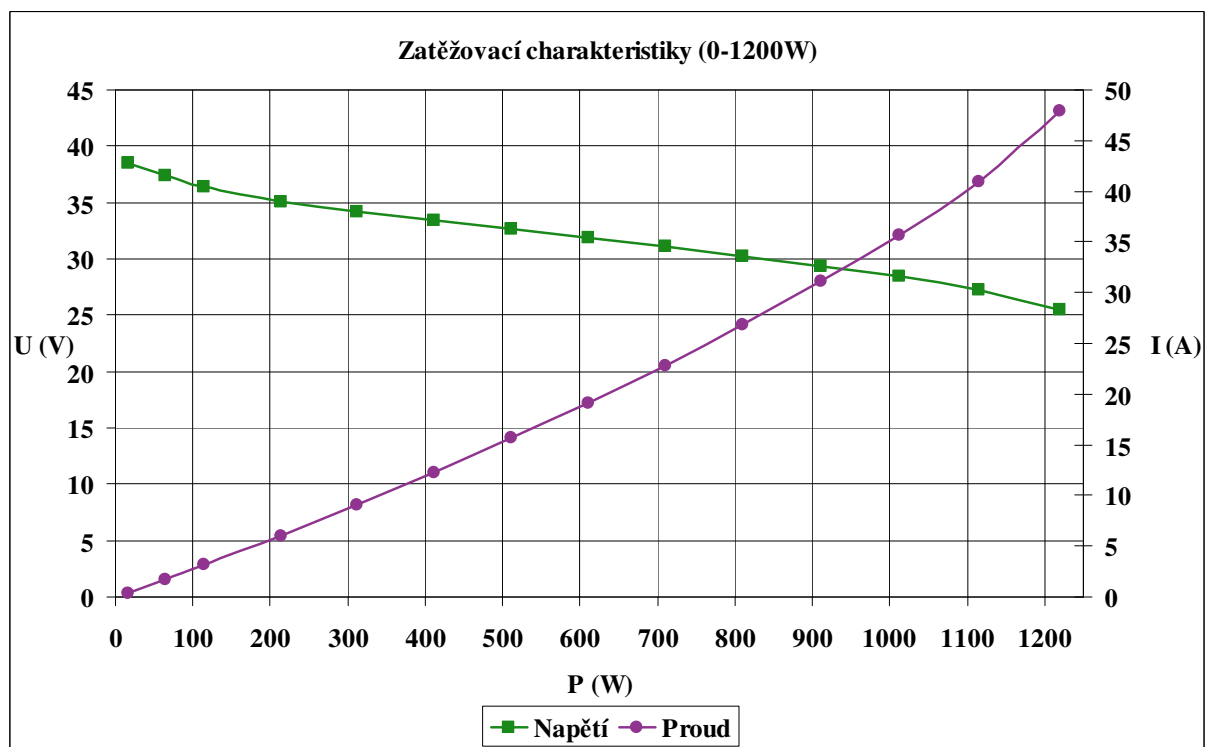
Tab. 4 – výchozí hodnoty získané z naměřených dat

zátěž (W)	U (V)	I (A)	P (W)
0	38,55	0,42	16,27
50	37,34	1,74	64,90
100	36,43	3,14	114,33
200	35,13	6,06	212,97
300	34,20	9,12	311,81
400	33,39	12,31	410,95
500	32,64	15,64	510,41
600	31,89	19,13	609,97
700	31,07	22,85	710,01
800	30,18	26,85	810,53
900	29,32	31,08	911,24
1000	28,44	35,62	1012,98
1100	27,27	40,90	1115,34
1200	25,47	47,89	1219,73

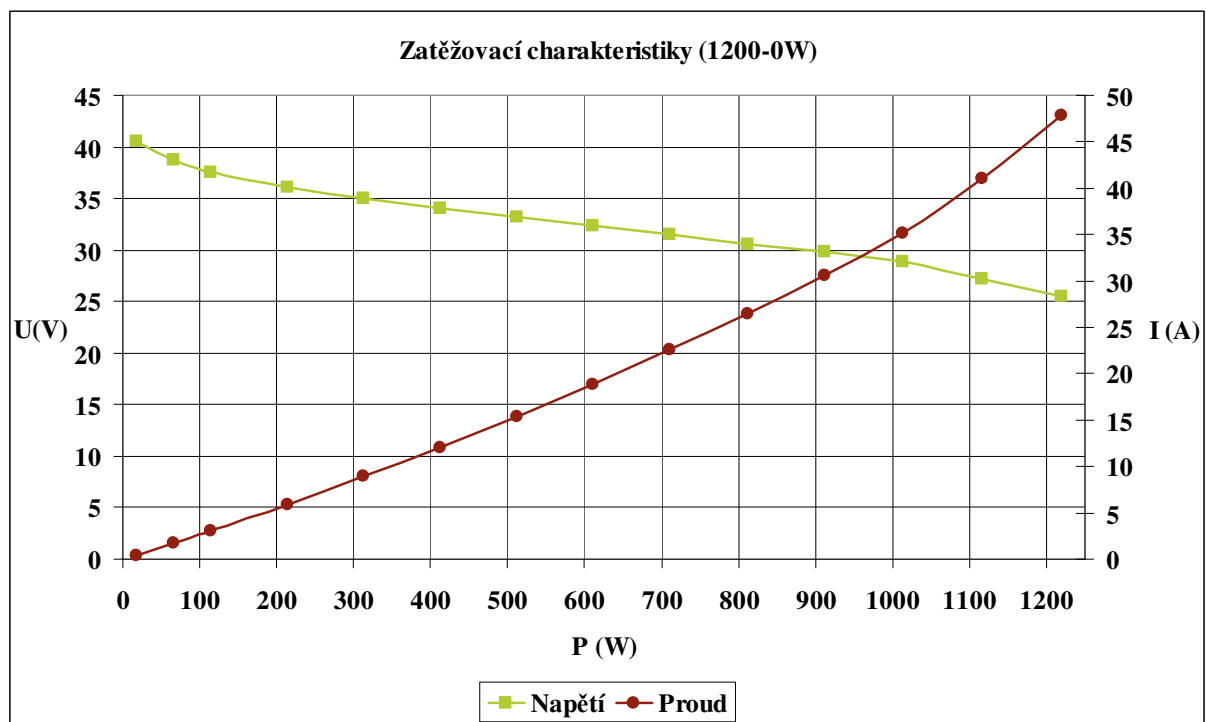
zátěž (W)	U (V)	I (A)	P (W)
1200	25,47	47,89	1219,73
1100	27,20	41,02	1115,70
1000	28,82	35,16	1013,36
900	29,79	30,61	911,79
800	30,61	26,50	811,06
700	31,49	22,57	710,74
600	32,41	18,85	610,91
500	33,24	15,39	511,45
400	34,11	12,07	411,83
300	35,02	8,93	312,76
200	36,08	5,93	213,88
100	37,54	3,07	115,10
50	38,69	1,71	66,00
0	40,58	0,42	16,92



Graf č. 2

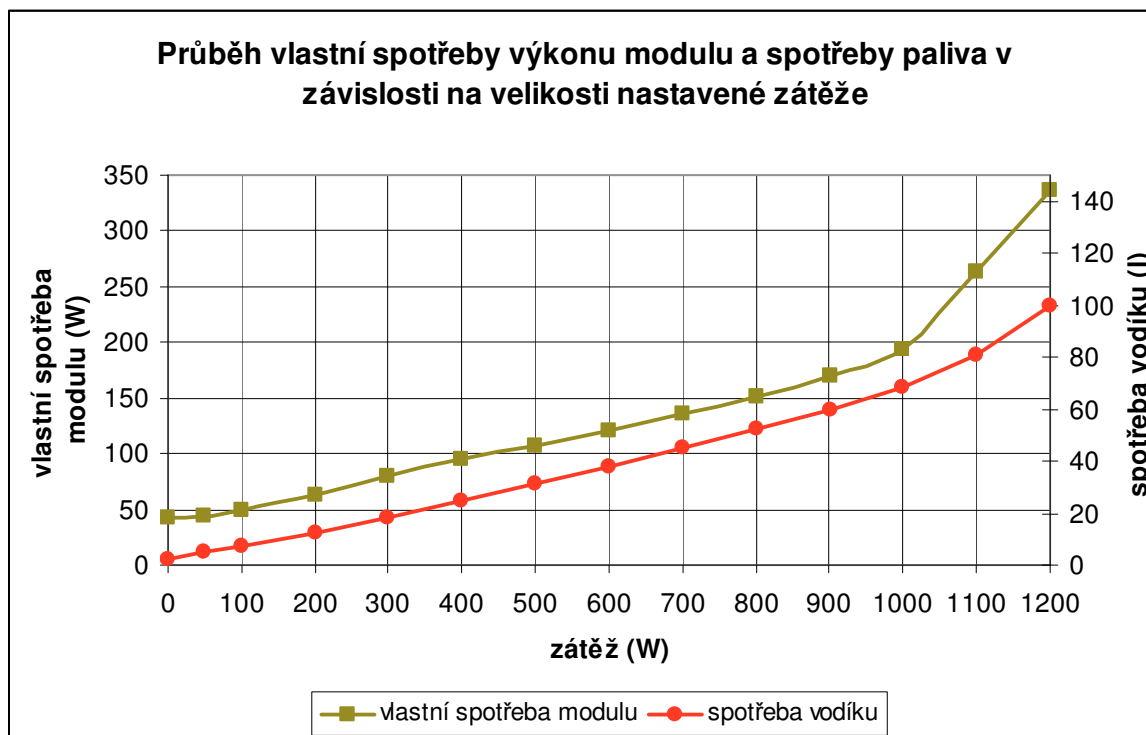


Graf č. 3



Graf č. 4

Následuje graf č. 5, ve kterém jsou najednou zobrazeny charakteristiky vlastní spotřeby modulu a spotřeby paliva za dobu pětiminutového intervalu při dané zátěži (nastavené elektronickou zátěží připojenou na výstupní svorky modulu). Vlastní spotřeba narůstá téměř lineárně až k zátěži 1000W, při zvyšování až na jmenovitou hodnotu je zaznamenán poměrně prudký vzrůst vlastní spotřeby modulu. Průběh spotřeby paliva sleduje jaké množství vodíku bylo spotřebováno v daném intervalu při konkrétní zátěži. Průběh je téměř lineární, u zátěže nad 1000 W je viditelný pouze malý vzrůst nárůzdíl od vlastní spotřeby modulu.

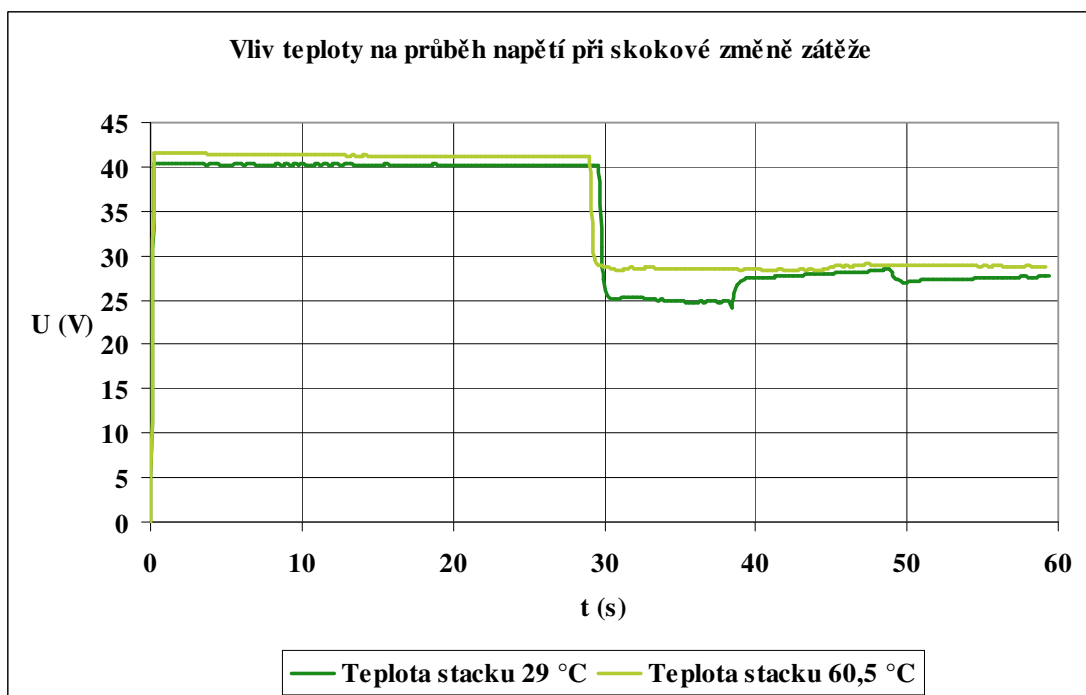


Graf č. 5

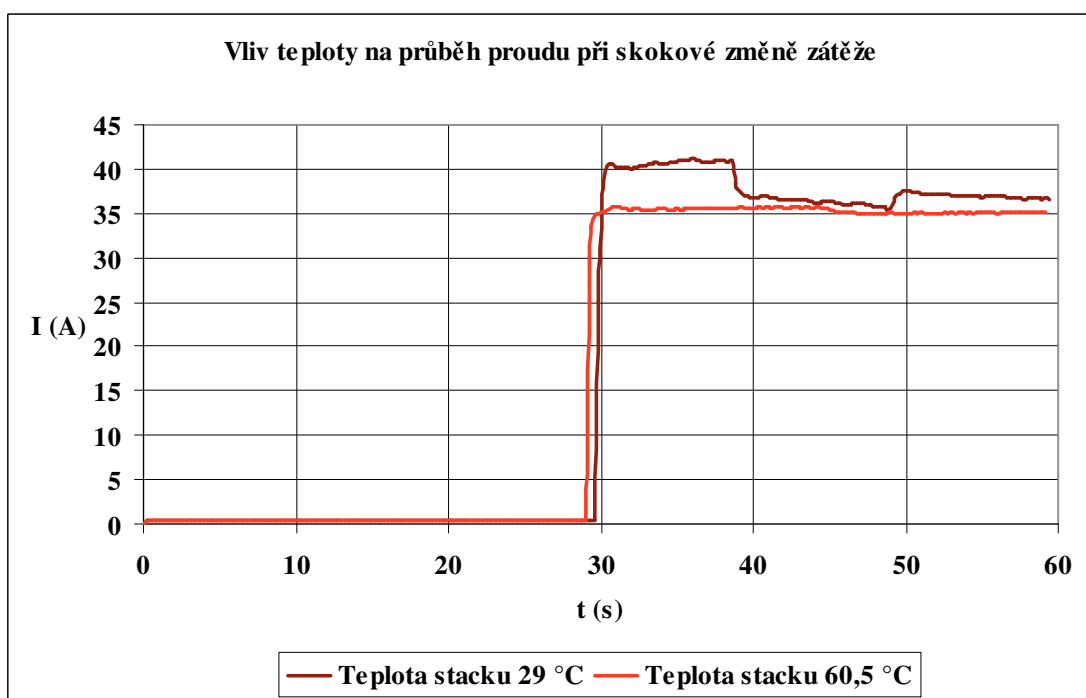
4.2 Dynamické charakteristiky

Grafy č. 6 a č. 7 zobrazují průběh napětí resp. proudu při skokové změně zátěže (zatížení modulu Nexa) z 0 na 1000 W. Jmenovitý výkon 1200 W nemohl být nastaven, protože po skoku z nulového na plné zatížení řídicí obvody modul vypnou. Nicméně pro zjištění vlivu počáteční teploty stacku na průběh výstupních veličin tento rozdíl zátěže postačí. Z grafů je patrné, že pokud je stack zahřátý na vyšší teplotu (zde 60,5 °C), je změna výstupní veličiny plynulejší. U měření, kdy stack byl zahřátý na 29 °C se projevilo určité zakmitání jak u napětí, tak proudu před ustálenou hodnotou, která ještě po dobu měření ani nenastala.

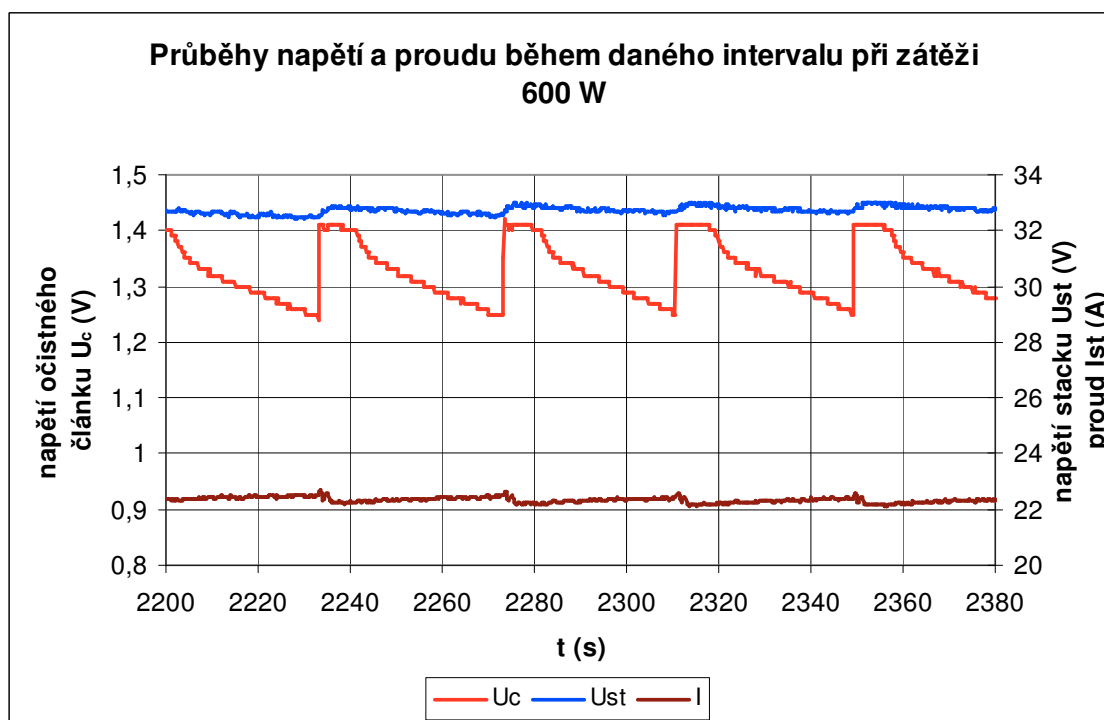
Další dynamické charakteristiky (graf č. 8, č. 9) sledují průběh napětí jednoho článku, napětí celého stacku a proud stacku během intervalu 3 minut při konstantní zátěži. Je jasné patrné, že veličiny nemají konstantní průběh. Zobrazený jev je důsledkem „profuku“, neboli jevu čištění. Profuky se dějí na straně anody, protože na této straně dochází k hromadění nečistot a zkondenzované vody, což způsobuje ucpávání rozvodných kanálků a snižuje reakční plochu. Dusík a produkovaná voda v proudu reakčního vzduchu proniká přes membrány a postupně se akumuluje v proudu vodíku. Tyto procesy vedou ke snižování hodnoty výkonu. Na modulu je měřeno napětí článků, které jsou značeny jako očištné články (purge cell). Podle údaje z nich získaného se vyšle impuls profukovacímu ventilu. V grafu č. 8 červená křivka sleduje napětí očištného článku. Určitou dobu je napětí konstantní, pak dochází k poklesu a při konkrétní hodnotě dojde k profuku a napětí zaznamená prudký nárůst na původní hodnotu. Tento děj se periodicky opakuje. Modrá křivka (graf č. 8) zobrazuje průběh napětí stacku, na kterém jsou při bližším zkoumání také patrné určité změny, kolísání je v rámci 0,3 V. Proud stacku zaznamenává při profuku mírný pokles. Pro porovnání je uveden graf č. 9, který sleduje stejný časový interval při zátěži jmenovitým výkonem. Četnost profuků se téměř ztrojnásobila, k hromadění na anodě dochází při vyšším výkonu daleko rychleji. Na křivce napětí očištného článku již nelze zaznamenat konstantní část, křivka se také nachází o více než 0,2 V níže než při poloviční zátěži – pokles napětí. Obdobně napětí stacku je na nižších hodnotách a také na něm se projeví větší kolísání okolo 1V. S tím souvisejí i větší změny proudu přesahující 2A.



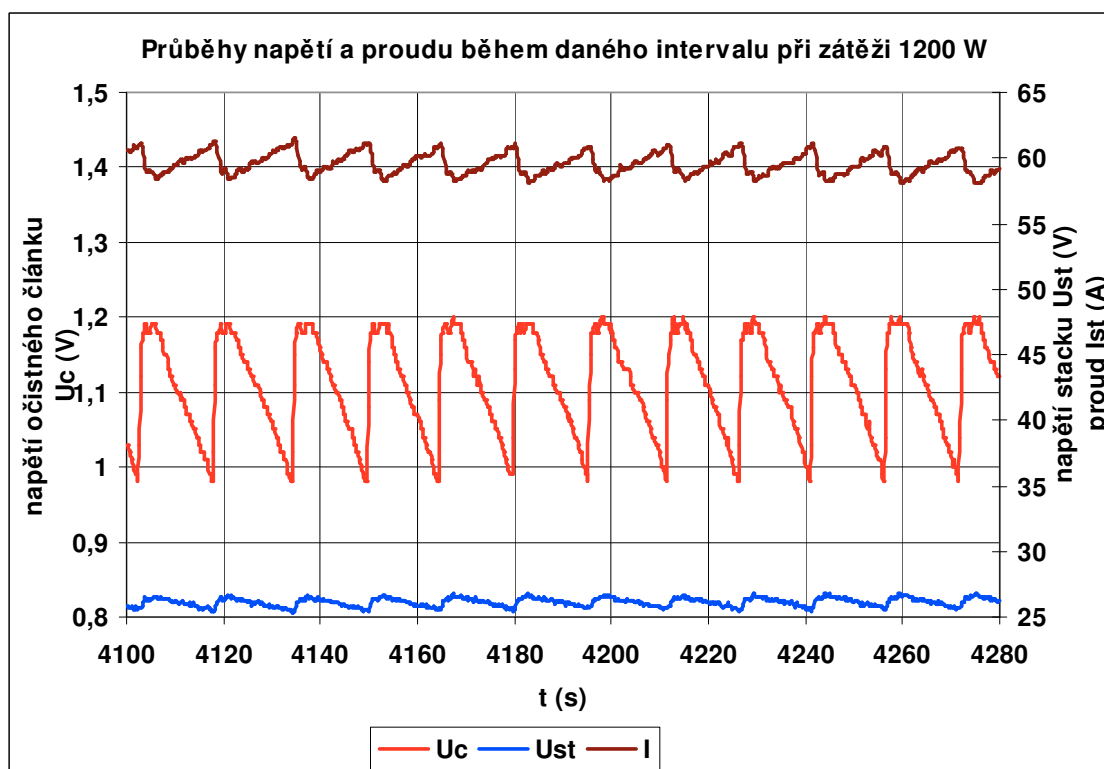
Graf č. 6



Graf č.7



Graf č. 8



Graf č. 9

5. Perspektivy využití nízkoteplotních palivových článků

Přestože byl princip palivových článků znám už v 19. století a dokonce ještě před vynálezem spalovacího motoru, opravdového rozvoje a rozšíření se této technologii dostalo až zhruba v posledních dvou desetiletích. Od původních aplikací při ve vesmírných programech 60. let 20. století se dostalo k využití výroby elektrické energie do elektrizační sítě, užití v mnoha běžných dopravních prostředcích, nebo napájení malých přenosných zařízení (notebooky, mobilní telefony). Nasazení této technologie je však stále v pozadí oproti konvenčním. Největší překážkou pro rozšiřování uplatnění palivových článků je jejich stále příliš vysoká cena. I cena vodíkového paliva je stále vysoká, přestože je vyráběn ze zdroje nejlevnějšího a to zemního plynu. Další náklady si vyžádá budování nové infrastruktury pro distribuci vodíku a jeho skladování. S rozvojem trhu však postupně klesají i finanční náklady, takže lze očekávat pozvolné rozšiřování nasazení palivových článků do různých aplikací, možná i dosud nepopisovaných. Pro hovoří fakt o jejich účinnosti při přeměně energie a také minimální či dokonce nulová produkce škodlivých emisí. Navíc stále rostoucí ceny ropy a ztenčující se zásoby uhlí pro výrobu elektrické energie v klasických tepelných elektrárnách nahrávají hledání alternativního energetického zdroje. Dalším pozitivem je možnost konstrukce zařízení s palivovými články ve velmi širokém spektru výkonů – od malých jednotek o výkonu v řádech jednotek W až po zařízení MW. Zejména moduly typu PEMFC se zdají být využitelné pro výrobní jednotky v nejširším spektru výkonu. Existují aplikace kombinující palivové články se superkapacitory, představuje to systém s vysokou účinností, protože už samotná vysoká účinnost palivového článku se kombinuje s uložením energie do superkapacitoru. Ten přímo ukládá elektrickou energii bez další přeměny. Jak bylo uvedeno v první kapitole (1.3), každá přeměna energie je spojena se ztrátami, tudíž zatížení ztrátami zde odpadá. Jejich kapacita se pohybuje v řádech faradů a díky jejich konstrukci mají také velmi malý sériový odpor, což umožňuje rychlé dodávání energie.

Vodíkovému trhu dosud dominují aplikace v dopravě. Prozatímní optimistický předpoklad je, že v roce 2050 budou palivové články přispívat 30% na spotřebu energie v dopravních prostředcích. V tomto sektoru se jako vůbec nejslibnější jeví aplikace v autobusech, tedy v prostředcích hromadné dopravy. Pro příklad společnost Daimler-Chrysler prototypy svých autobusů s palivovými články nasadila do provozu v několika velkých evropských městech. Co se týče konkurenceschopnosti ve využití v osobních automobilech je důležité, aby ještě poklesla pořizovací cena modulů s palivovými články. Jak bylo již zmíněno v kapitole 2, aplikace s PEMFC články sice slibují budoucnost zejména u mobilních a malých přenosných aplikací, ale je možné očekávat rozvoj i u jednotek s velkým výstupním výkonem, které jsou prozatím ve fázi testování.

ZÁVĚR

V oblasti elektroenergetiky nacházejí zatím největší uplatnění palivové články vysokoteplotní, nebo také hybridní jednotky kombinující vysokoteplotní články s plynovými turbínami. Palivové články jsou tedy velmi vhodné jako kogenerační jednotky a to nejen velkých, ale i malých výkonů.

V praktickém měření se potvrdily předpoklady o charakteristikách nízkoteplotních palivových článků typu PEM jako zdroje elektrické energie. Jedná se o měkký zdroj, v kapitole 4.1 je tento fakt dobře patrný ze statických charakteristik. Pozornost je věnována i dynamickým vlastnostem, kde je probrán vliv počáteční teploty na průběhy výstupních veličin a také průběhy těchto veličin při konstantním zatížení. Zajímavou vlastností je určité kolísání výstupních veličin v malém rozsahu dané provozně-technologickými vlastnostmi modulu.

V konečném důsledku jsou palivové články velmi perspektivním a slibným zdrojem energie a to jak pro stacionární jednotky k výrobě elektrické energie, tak pro všechny druhy dopravních prostředků, či jiných mobilních a přenosných aplikací.

Soupis použitých zdrojů

Literatura:

- SOKANSKÝ, K.: Palivové články v energetice, VŠB-TUO 2007 [1]
- SRINIVASAN, S: Fuel Cells : From Fundamentals To Applications, New York, 2006 [2]
- KORDESCH, K. , SIMADER, G: Fuel Cells and Their Applications, Weinheim, 1996 [3]
- SOCHA, B.: Uplatnění palivových článků při výrobě elektrické energie, [4]
Bak. práce, Ostrava 2009
- MINAŘÍK, D. , SOKANSKÝ, K.: Provozní charakteristiky palivového článku [5]
typu PEM a jeho laboratorní připojení do sítě, VŠTB-TUO, Ostrava, 2008
- Manuál k modulu palivových článků Nexa dodávaný výrobcem (Ballard) [6]

Webové stránky:

- <http://www.fuelcells.org> [7]
- <http://www.repp.org> [8]
- <http://www.gizmag.com> [9]
- <http://www.ballard.com> [10]
- <http://wikiri.upc.es> [11]
- <http://www.solarfeeds.com> [12]
- <http://www.earthtechling.com> [13]
- <http://www.h2bus.cz> [14]
- <http://www.hytep.cz> [15]
- <http://www.cez.cz> [16]
- <http://cs.wikipedia.org/> [17]